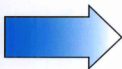


“十二五”上海重点图书
材料科学与工程专业
应用型本科系列教材



新能源材料

主 编 吴其胜 副主编 戴振华 张霞



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



ATERIAL

新材料

材料物理性能
材料工程测试技术
粉体技术及设备
材料成形技术
高分子合成工艺学
功能与信息材料
混凝土原理与技术
新材料

ISBN 978-7-5628-3202-7



定价：38.00元

“十二五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

新能源材料

主 编 吴其胜

副主编 戴振华 张霞



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

新能源材料/吴其胜主编. —上海: 华东理工大学出版社, 2012. 4
材料科学与工程专业应用型本科系列教材
ISBN 978-7-5628-3202-7

I. ①新… II. ①吴… III. ①新能源-材料-高等学校-教材 IV. ①TK01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 010715 号

“十二五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

新能源材料

主 编/ 吴其胜

副 主 编/ 戴振华 张霞

责任编辑/ 马夫娇

责任校对/ 金慧娟

出版发行/ 华东理工大学出版社有限公司

社 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021) 64250306 (营销部) 64251137 (编辑部)

传 真: (021) 64252707

网 址: press.ecust.edu.cn

印 刷/ 江苏南通印刷总厂有限公司

开 本/ 787 mm×1092 mm 1/16

印 张/ 14. 75

字 数/ 376 千字

版 次/ 2012 年 4 月第 1 版

印 次/ 2012 年 4 月第 1 次

书 号/ ISBN 978-7-5628-3202-7/TB·46

定 价/ 38. 00 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换。)

前 言

新能源与新材料,是国民经济和社会发展的命脉,广泛渗透于人类的生活之中,影响着人类的生存质量。新材料是高新技术产业发展的基础性与先导性行业,每一次材料技术的重大突破都会带动一个新兴产业群的发展,其研发水平及产业化规模已成为衡量一个国家经济发展、科技进步和国防实力的重要标志。相对于传统能源,新能源普遍具有污染少、储量大的特点,对于解决当今世界严重的环境污染问题和资源(特别是化石能源)枯竭问题具有重要意义。面对日益严峻的能源问题和环境污染问题,人类最终离不开新材料、新能源的使用,新能源材料的开发已经越来越引起世界各国研究机构的广泛重视,新的技术和成果不断涌现。可以说,新能源材料的开发和利用已成为社会可持续发展的重要影响因素。

开发新能源是降低碳排放、优化能源结构、实现人类社会可持续发展的重要途径。在新能源的发展过程中,新能源材料起到了不可替代的重要作用,引导和支撑了新能源的发展。作为材料科学与工程专业的高级工程技术人才,了解与掌握作为新材料重要组成部分且最具发展前景的新能源材料方面的知识,是时代的需要、市场的需要、材料发展的需要。

新能源材料是指支撑新能源发展,具有能量储存和转换功能的功能材料或结构功能一体化材料。新能源材料对新能源的发展发挥了重要作用,一些新能源材料的发明催生了新能源系统的诞生,其应用提高了新能源系统的效率,新能源材料的使用则直接影响着新能源系统的投资与运行成本。本书阐述了金属氢化物镍电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、半导体照明发光材料、相变储能材料等新能源材料的成分、组成、结构与工艺过程的关系及变化规律。

根据教育部最新颁布的本科专业目录,适应我国经济结构战略性调整、人才市场竞争力以及新材料、新能源新兴产业发展的要求,为了达到培养专业面宽、知识面广和工程能力强的应用型本科人才培养的目标,我们编写了本教材。

本书由盐城工学院吴其胜教授、张霞副教授、刘学然副教授、于方丽博士、温永春博士、王旭副教授、江苏东新能源公司董事长戴振华编写。具体编写情况如下:吴其胜教授编写第1、3、7章,并负责全书的统稿工作;张霞副教授编写第2章;王旭副教授、温永春博士编写第4章;刘学然副教授编写第5章;于方丽博士编写第6章,

戴振华参与第3章的编写工作。

在编写过程中,本书参考了大量的文献资料,在此向这些文献的作者们表示衷心感谢。

本书涉及的知识面较广,限于编者的学识水平,书中不足与不妥之处在所难免,恳请读者给予批评指正。

内 容 提 要

全书共分七章,首先概述了新能源技术及其材料;第2~7章从原理和微观机制、材料成分、组织结构与性能的关系等方面分别具体介绍了金属氢化物镍电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、半导体照明发光材料及相变储能材料等新能源材料,同时对这些新能源材料的发展应用前景及趋势等进行了说明。

本书可作为高等院校,尤其是应用型本科院校的无机非金属材料、金属材料、高分子材料与工程和材料物理、材料化学等专业高年级学生的教材,也可供相关材料科学与工程技术人员参考。

目 录

1 概述	1
本章内容提要	1
1.1 能源	1
1.2 新能源	2
1.3 新能源技术	3
1.4 新能源材料	3
1.5 新能源材料的关键技术	4
思考题	6
参考文献	7
2 金属氢化物镍电池材料	8
本章内容提要	8
2.1 金属氢化物镍电池简介	8
2.1.1 金属氢化物镍电池工作原理	8
2.1.2 储氢合金的基本特征	9
2.1.3 储氢合金电极材料的主要特征	11
2.2 储氢合金负极材料	12
2.2.1 AB_3 型混合稀土系统储氢电极合金	13
2.2.2 AB_2 型 Laves 相储氢电极合金	25
2.2.3 其他新型高容量储氢合金电极材料	28
2.3 镍正极材料	31
2.3.1 氢氧化镍电极的充放电机制	31
2.3.2 氢氧化镍在充放电过程中的晶型转换	32
2.3.3 球形 $Ni(OH)_2$ 正极材料的基本性质与制备方法	32
2.3.4 影响高密度球形 $Ni(OH)_2$ 电化学性能的因素	35
2.3.5 $Ni(OH)_2$ 正极材料的研究动向	37
2.4 Ni/MH 电池材料的再生利用	38
2.4.1 Ni/MH 电池的生产和回收概况	39
2.4.2 Ni/MH 电池材料的再生利用技术	39
思考题	42
参考文献	42
3 锂离子电池材料	43
本章内容提要	43

3.1 概述	43
3.2 锂离子电池的工作原理	45
3.2.1 工作原理	45
3.2.2 特点	45
3.2.3 结构组成	46
3.2.4 与电池相关的基本概念	47
3.3 锂离子电池负极材料	47
3.3.1 金属锂负极材料	48
3.3.2 锂合金与合金类氧化物负极材料	48
3.3.3 石墨与石墨层间化合物	49
3.3.4 石墨化中间相碳微珠	51
3.3.5 热解碳负极材料	51
3.3.6 过渡金属氧化物负极材料	52
3.3.7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料	53
3.3.8 过渡金属锂氮化物负极材料	53
3.4 锂离子电池正极材料	53
3.4.1 正极材料的选择要求	53
3.4.2 LiCoO_2 正极材料	54
3.4.3 LiNiO_2 正极材料	55
3.4.4 LiMnO_2 正极材料	56
3.4.5 LiMn_2O_4 正极材料	56
3.4.6 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 及其锂化衍生物	58
3.4.7 橄榄石结构 LiMPO_4 正极材料	59
3.4.8 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料	60
3.4.9 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 正极材料	61
3.4.10 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 正极材料	61
3.4.11 高容量高电压正极材料	61
3.5 电解质材料	63
3.5.1 非水有机液体电解质	63
3.5.2 聚合物电解质	68
3.5.3 无机固体电解质	70
3.6 锂离子电池的生产流程	72
3.7 锂离子电池发展趋势	73
思考题	75
参考文献	75
 4 燃料电池材料	 76
本章内容提要	76
4.1 概述	76
4.1.1 几种燃料电池的研究现状	77

4.1.2 前景与挑战	81
4.2 质子交换膜型燃料电池	82
4.2.1 质子交换膜型燃料电池简介	82
4.2.2 电催化剂	82
4.2.3 多孔气体扩散电极及制备工艺	84
4.2.4 质子交换膜	86
4.2.5 双极板材料与流场	88
4.2.6 电池组技术	89
4.3 熔融碳酸盐燃料电池	93
4.3.1 熔融碳酸盐燃料电池材料	94
4.3.2 电池结构与性能	98
4.3.3 MCFC 需解决的关键技术	100
4.4 固体氧化物燃料电池	101
4.4.1 固体氧化物燃料电池简介	101
4.4.2 固体氧化物燃料电池材料	103
4.4.3 电池结构与性能	106
思考题	111
参考文献	111
5 太阳能电池材料	112
本章内容提要	112
5.1 太阳能电池发展概况	112
5.1.1 太阳能电池的种类	113
5.1.2 太阳能电池的特点	115
5.1.3 太阳能发电的方式	115
5.2 太阳能电池原理	116
5.2.1 半导体的结构	116
5.2.2 太阳能电池的工作原理	120
5.3 太阳能电池的结构与特性	120
5.3.1 太阳能电池的结构	120
5.3.2 太阳能电池的特性	122
5.3.3 太阳能电池的等效电路	127
5.4 太阳能发电系统	128
5.4.1 太阳能发电系统的构成	128
5.4.2 太阳能发电系统的分类	129
5.5 太阳能发电系统的应用	131
5.5.1 太阳能路灯	131
5.5.2 太阳能制氢	133
5.5.3 太阳能光电建筑	135
5.5.4 太阳能并网发电	136

5.6 各种太阳能电池	136
5.6.1 硅太阳能电池	136
5.6.2 多元化合物薄膜太阳能电池	146
5.6.3 有机半导体太阳能电池	155
5.6.4 染料敏化纳米晶太阳能电池	157
思考题	160
参考文献	160
6 半导体照明发光材料	161
本章内容提要	161
6.1 半导体照明	161
6.1.1 LED的发展概况	161
6.1.2 LED的结构及工作原理	162
6.1.3 LED光源特点	163
6.1.4 照明用LED特性	163
6.1.5 LED产业链构成	164
6.2 半导体发光材料	164
6.2.1 砷化镓(GaAs)	164
6.2.2 氮化镓(GaN)	165
6.2.3 磷化镓(GaP)	165
6.2.4 氧化锌(ZnO)	165
6.2.5 碳化硅(SiC)	165
6.3 半导体照明发光材料	166
6.3.1 铈掺杂钇铝石榴石	166
6.3.2 白光LED用发光材料的深入研究与新体系探索	173
6.3.3 硅酸盐发光材料	174
6.3.4 氮化物发光材料	186
思考题	200
参考文献	200
7 相变储能材料	202
本章内容提要	202
7.1 相变储能的基本原理	202
7.2 相变材料的分类	202
7.2.1 固-液相变储能材料	203
7.2.2 固-固相变储能材料	204
7.2.3 相变储能材料的筛选原则	205
7.3 几种相变储能材料	206
7.3.1 无机水合盐	206
7.3.2 有机相变材料	210

7.3.3 金属及合金	214
7.4 相变储能材料的工程应用	216
7.4.1 相变储能材料在建筑节能中的应用	216
7.4.2 相变储能材料在太阳能中的应用	221
思考题	223
参考文献	223



概述

本章内容提要

能源问题与环境问题是 21 世纪人类面临的两大基本问题,发展无污染、可再生的新能源是解决这两大问题的必由之路。本章介绍新能源的定义、分类,新能源与新材料的关系以及发展新能源材料的意义及其关键技术。

能源与新材料、生物技术、信息技术一起构成了文明社会的四大支柱。能源是推动社会发展和社会进步的主要物质基础,能源技术的每次进步都带动了人类社会的发展。随着煤炭、石油和天然气等不可再生的化石燃料资源逐渐消耗殆尽,从生态环境保护的必要性角度考虑,新能源的开发变得尤为重要,它将促进世界能源结构的转变,新能源技术的日臻成熟将带来产业领域的革命性变化。

1.1 能源

能源按其形成方式不同分为一次能源和二次能源。一次能源包括以下三大类:

- ① 来自地球以外天体的能量,主要是太阳能;
- ② 地球本身蕴藏的能量、海洋和陆地内储存的燃料、地球的热能等;
- ③ 地球与天体相互作用产生的能量,如潮汐能。

能源按其循环方式不同可分为不可再生能源(化石燃料)和可再生能源(生物质能、氢能、化学能源);按使用性质不同可分为含能体能源(煤炭、石油等)和过程能源(太阳能、电能等);按环境保护的要求可分为清洁能源(又称绿色能源,如太阳能、氢能、风能、潮汐能等)和非清洁能源;按现阶段的成熟程度可分为常规能源和新能源。表 1-1 为能源分类的方法。

表 1-1 能源分类的方法

项 目			可再生资源	不可再生资源
一次能源	常规能源	商品能源	水力(大型); 核能; 地热 生物质能(薪材秸秆、粪便等) 太阳能(自然干燥等) 水力(水车等)	化石燃料(煤、油、天然气等) 核能
		传统能源 (非商品能源)	风力(风车、风帆等) 畜力	
	非常规能源	新能源	生物质能(燃料作物制沼气、酒精等) 太阳能(收集器、光电池等) 水力(小水电); 风力(风力机等) 海洋能; 地热	
二次能源	电力、煤炭、沼气、汽油、柴油、煤油、重油等油制品,蒸汽,热水,压缩空气,氢能等			

1.2 新能源

新能源是相对于常规能源而言,以采用新技术和新材料而获得的,在新技术基础上系统地开发利用的能源,如太阳能、风能、海洋能、地热能等。与常规能源相比,新能源生产规模较小,适用范围较窄。如前所述,常规能源与新能源的划分是相对的。以核裂变能为例,20世纪50年代初开始它被用来生产电力和作为动力使用,被认为是一种新能源。到80年代世界上不少国家已把它列为常规能源。太阳能和风能被利用的历史比核裂变能要早许多,由于还需要通过系统研究和开发才能提高利用效率、扩大使用范围,所以还是把它们列入新能源。联合国曾认为新能源和可再生能源共包括14种能源:太阳能、地热能、风能、潮汐能、海水温差能、波浪能、木柴、木炭、泥炭、生物质转化、畜力、油页岩、焦油砂以及水能等。目前各国对这类能源的称谓有所不同,但是共同的认识是,除常规的化石能源和核能之外,其他的能源都可称为新能源或可再生能源,主要为太阳能、地热能、风能、海洋能、生物质能、氢能和水能。由不可再生能源逐渐向新能源和可再生能源过渡,是当代能源利用的一个重要特点。在面临能源、气候、环境问题严重挑战的今天,大力发展新能源和可再生能源是符合国际发展趋势的,对维护我国能源安全以及环境保护意义重大。

(1) 太阳能 太阳能是人类最主要的可再生能源。太阳每年输出的总能量为 $3.75 \times 10^{26} \text{ W}$, 到达地球的能量大约是其能量的22亿分之一,即有 $1.73 \times 10^{17} \text{ W}$ 到达地球范围内,其中辐射到地球陆地上的能量大约为 $8.5 \times 10^{16} \text{ W}$ 。这个数量远大于人类目前消耗的能量的总和,相当于 $1.7 \times 10^{18} \text{ t}$ 标准煤。

(2) 氢能 氢能是未来最理想的二次能源。氢以化合物的形式储存于地球上最广泛的物质中,如果把海水中的氢全部提取出来,总能量是地球现有化石燃料的9000倍。

(3) 核能 核能是原子核结构发生变化放出的能量。核能释放包括核裂变和核聚变。核裂变所用原料铀1g就可释放相当于30t煤的能量,而核聚变所用的氘仅仅用560t就可能提供全世界一年消耗的能量。海洋中氘的储量可供人类使用几十亿年,同样是取之不尽、用之不竭的清洁能源。

(4) 生物质能 生物质能目前占世界能源中消耗量的14%。估计地球每年植物光合作用固定的碳达到 $2 \times 10^{12} \text{ t}$, 含能量 $3 \times 10^{21} \text{ J}$ 。地球上的植物每年生产的能量是目前人类消耗矿物能的20倍。

(5) 化学能源 化学能源实际是直接把化学能转变为低压直流电能的装置,也叫电池。化学能源已经成为国民经济中不可缺少的重要组成部分。同时化学能源还将承担其他新能源的储存功能。

(6) 风能 风能是大气流动的动能,是来源于太阳能的再生能源。估计全球风能储量为 10^{14} MW , 如有千万分之一被人类利用,就有 10^6 MW 的可利用风能,这是全球目前的电能总需求量,也是水力资源可利用量的10倍。

(7) 地热能 地热能是来自地球深处的可再生热能。全世界地热资源总量大约 $1.45 \times 10^{26} \text{ J}$, 相当于全球煤热能的1.7亿倍,它是分布广、洁净、热流密度大、使用方便的新能源。

(8) 海洋能 海洋能是依附在海水中的可再生能源,包括潮汐能、潮流、海流、波浪、海水温差和海水盐差能。估计全世界海洋的理论再生量为 $7.6 \times 10^{13} \text{ W}$, 相当于目前人类对电能的总需求量。

(9) 可燃冰 可燃冰是天然气的水合物。它在海底的分布范围占海洋总面积的10%,相当

于 4 000 万平方公里,它的储量够人类使用 1 000 年。

1.3 新能源技术

新能源具有分布广、储量大和清洁环保的特征,将为人类提供发展的动力。实现新能源的利用需要新技术支撑,新能源技术是人类开发新能源的基础和保障。

(1) **太阳能利用技术** 太阳能利用技术主要包括:太阳能-热能转换技术即通过转换装备将太阳辐射转换为热能加以利用,例如太阳能热发电、太阳能采暖技术、太阳能制冷与空调技术、太阳能热水系统、太阳能干燥系统、太阳灶和太阳房等;太阳能-光电转换技术,即太阳能电池,包括应用广泛的半导体太阳能电池和光化学电池的制备技术;太阳能-化学能转换技术,例如光化学作用、光合作用和光电转换等。

(2) **氢能利用技术** 氢能利用技术包括制氢技术、氢提纯技术和氢储存与输运技术。制氢技术范围很广,包括化石燃料制氢技术、电解水制氢、固体聚合物电解质电解制氢、高温水蒸气电解制氢、生物制氢技术、生物质制氢、热化学分解水制氢及甲醇重整、 H_2S 分解制氢等。氢的储存是氢利用的重要保障,主要技术包括液化储氢、压缩氢气储存、金属氢化物储氢、配位氢化物储氢、有机物储氢和玻璃微球储氢等。氢的应用技术主要包括燃料电池、燃气轮机(蒸汽轮机)发电、MH/Ni 电池、内燃机和火箭发动机等。

(3) **核电技术** 核电技术主要有核裂变和核聚变。自 20 世纪 50 年代第一座核电站诞生以来,全球核裂变发电迅速发展,核电技术不断完善,各种类型的反应堆相继出现,如压水堆、沸水堆、石墨堆、气冷堆及快中子堆等,其中,以轻水(H_2O)作为慢化剂和载热剂的轻水反应堆(包括压水堆和沸水堆)应用最多,技术相对完善。人类实现核聚变并进行控制其难度非常大,采用等离子体最有希望实现核聚变反应。

(4) **化学电能技术** 化学电能技术即电池制备技术,目前以下电池研究活跃并具有发展前景:金属氢化物-镍电池、锂离子二次电池、燃料电池和铝电池。

(5) **生物质能应用技术** 生物质能的开发利用在许多国家得到高度重视,生物质能有可能成为未来可持续能源系统的主要成员,扩大其利用是减排 CO_2 的最重要途径。生物质能的开发技术有生物质汽化技术、生物质固化技术、生物质热解技术、生物质液化技术和沼气技术。

(6) **风能、海洋能与地热应用技术** 风能应用技术主要为风力发电,如海上风力发电、小型风机系统和涡轮风力发电等。

(7) **潮流能利用技术** 潮流能利用涉及很多关键问题需要解决,例如,潮流能具有大功率低流速特性,这意味着潮流能装置的叶片、结构、地基(锚泊点或打桩桩基)要比风能装置有更大的强度。否则在流速过大时可能对装置造成损毁;海水中的泥沙进入装置可能损坏轴承;海水腐蚀和海洋生物附着会降低水轮机的效率和整个设备的寿命;漂浮式潮流发电装置也存在抗台风问题和影响航运问题。因此,未来潮流能发电技术研究要研发易于上浮的坐底式技术,以免影响航运,并且易于抗台风和易于维修,还要针对海洋环境的特点研究防海水腐蚀、海洋生物附着的技术。

(8) **地热能技术** 地热能开发技术集中在地热发电、地热采暖、供热和供热水的技术。

1.4 新能源材料

能源材料是材料学科的一个重要研究方向,有的学者将能源材料划分为新能源技术材料、能

量转换与储能材料和节能材料等。综合国内外的一些观点,新能源材料是指实现新能源的转化和利用以及发展新能源技术中所要用到的关键材料,它是发展新能源技术的核心和其应用的基础。从材料学的本质和能源发展的观点看,能储存和有效利用现有传统能源的新型材料也可以归属为新能源材料。新能源材料覆盖了镍氢电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、反应堆核能材料、发展生物质能所需的重点材料、新型相变储能和节能材料等。新能源材料的基础仍然是材料科学与工程基于新能源理念的演化与发展。

材料科学与工程研究的范围涉及金属、陶瓷、高分子材料(如塑料)、半导体以及复合材料。通过各种物理与化学的方法来发现新材料、改变传统材料的特性或行为使它们变得更有用,这就是材料科学的核心。材料的应用是人类发展的里程碑,人类所有的文明进程都是以他们使用的材料来分类的,如石器时代、铜器时代、铁器时代等。21 世纪是新能源发挥巨大作用的年代,显然新能源材料及相关技术也将发挥巨大作用。新能源材料之所以被称为新能源材料,必然在研究该类材料的时候要体现出新能源的角色。既然现在新能源的概念已经涵盖很多方面,那么具体的某类新能源材料就要体现出其所代表的该类新能源的某个(些)特性。

1.5 新能源材料的关键技术

新能源发展过程中发挥重要作用的新能源材料有锂离子电池关键材料、镍氢动力电池关键材料、氢能燃料电池关键材料、多晶薄膜太阳能电池材料、LED 发光材料、核用锆合金等。新能源材料的应用现状可以概括为以下几个方面。

(1) **锂离子电池及其关键材料** 经过 10 多年的发展,小型锂离子电池在信息终端产品(移动电话、便携式电脑、数码摄像机)中的应用已占据垄断性地位,我国也已发展成为全球三大锂离子电池和材料的制造和出口大国之一。新能源汽车用锂离子动力电池和新能源大规模储能用锂离子电池也已日渐成熟,市场前景广阔。近 10 年来锂离子电池技术发展迅速,其比能量由 $100\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 增加到 $180\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,比功率达到 $2\,000\text{W}/\text{kg}$,循环寿命达到 1 000 次以上。在此基础上,如何进一步提高锂离子电池的性价比及其安全性是目前的研究重点,其中开发具有优良综合性能的正负极材料、工作温度更高的新型隔膜和加阻燃剂的电解液是提高锂离子电池安全性和降低成本的重要途径。

(2) **镍氢电池及其关键材料** 镍氢动力电池已进入成熟期,在商业化、规模化应用的混合动力汽车中得到了实际验证,全球已经批量生产的混合动力汽车大多采用镍氢动力电池。目前技术较为领先的是日本 Panasonic EV Energy 公司,其开发的电池品种主要为 $6.5\text{A}\cdot\text{h}$ 电池,形状有圆柱形和方形两种,电池比能量为 $45\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,比功率达到 $1\,300\text{W}/\text{kg}$ 。采用镍氢动力电池的 Prius 混合动力轿车在全球销售约 120 万辆,并已经接受了 11 年左右的商业运行考核。随着 Prius 混合动力轿车需求增大,原有的镍氢动力电池的产量已不能满足市场需求, Panasonic EV Energy 公司正在福岛县新建一条可满足 106 台/年电动汽车用镍氢动力电池的生产线,计划 3 年后投产。镍氢电池是近年来开发的一种新型电池,与常用的镍镉电池相比,容量可以提高一倍,没有记忆效应,对环境没有污染。它的核心是储氢合金材料,目前主要使用的是 $\text{RE}(\text{LaNi}_5)$ 系、Mg 系和 Ti 系储氢材料。我国在小功率镍氢电池产业化方面取得了很大进展,镍氢电池的出口逐年增长,年增长率为 30% 以上。世界各发达国家都将大型镍氢电池列入电动汽车的开发计划,镍氢动力电池正朝着方形密封、大容量、高能比的方向发展。

(3) **燃料电池材料** 燃料电池材料因燃料电池与氢能的密切关系而显得意义重大。燃料电池

池可以应用于工业及生活的各个方面,如使用燃料电池作为电动汽车电源一直是人类汽车发展的目标之一。在材料及部件方面,主要进行了电解质材料合成及薄膜化、电极材料合成与电极制备、密封材料及相关测试表征技术的研究,如掺杂的 LaGaO_3 、纳米 YSZ、铈掺杂的锰酸镧阴极及 Ni-YSZ 陶瓷阳极的制备与优化等。采用廉价的湿法工艺,可在 YSZ+ NiO 阳极基底上制备厚度仅为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的致密 YSZ 薄膜, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 用氢作燃料时单电池的输出功率密度达到 0.3 W/cm^2 以上。

催化剂是质子交换膜燃料电池的关键材料之一,对于燃料电池的效率、寿命和成本均有较大影响。在目前的技术水平下,燃料电池中 Pt 的使用量为 $1\sim 1.5\text{ g/kW}$,当燃料电池汽车达到 10^6 辆的规模(总功率为 $4\times 10^7\text{ kW}$)时, Pt 的用量将超过 40 t ,而世界 Pt 族金属总储量为 $56\text{ }000\text{ t}$,且主要集中于南非(77%)、俄罗斯(13%)和北美(6%)等地,我国本土的铂族金属矿产资源非常贫乏,总保有储量仅为 310 t 。铂金属的稀缺与高价已成为燃料电池大规模商业化应用的瓶颈之一。如何降低贵金属铂催化剂的用量,开发非铂催化剂,提高其催化性能,成为当前质子交换膜燃料电池催化剂的研究重点。

传统的固体氧化物燃料电池(SOFC)通常在 $800\sim 1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件下工作,由此带来材料选择困难、制造成本高等问题。如果将 SOFC 的工作温度降至 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,便可采用廉价的不锈钢作为电池堆的连接材料,降低电池其他部件(BOP)对材料的要求,同时可以简化电池堆设计,降低电池密封难度,减缓电池组件材料间的互相反应,抑制电极材料结构变化,从而提高 SOFC 系统的寿命,降低 SOFC 系统的成本。当工作温度进一步降至 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,有望实现 SOFC 的快速启动和关闭,这为 SOFC 进军燃料电池汽车、军用潜艇及便携式移动电源等领域打开了大门。实现 SOFC 的中低温运行有两条主要途径:继续采用传统的 YSZ 电解质材料,将其制成薄膜,减小电解质厚度,以减小离子传导距离,使燃料电池在较低的温度下获得较高的输出功率,开发新型的中低温固体电解质材料及与之相匹配的电极材料和连接板材料。

(4) 轻质高容量储氢材料 目前得到实际应用的储氢材料主要有 AB_3 型稀土系储氢合金、钛系 AB 型合金和 AB_2 型 Laves 相合金,但这些储氢材料的储氢质量分数都低于 2.2%。近期美国能源部将 2015 年储氢系统的储氢质量分数的目标调整为 5.5%,目前尚无一种储氢方式能够满足这一要求,因此必须大力发展新型高容量储氢材料。目前的研究热点主要集中在高容量金属氢化物储氢材料、配位氢化物储氢材料、氨基化合物储氢材料和 MOFs 等方面的研究。在金属氢化物储氢材料方面,北京有色金属研究总院近期研制出 $\text{Ti}_{32}\text{Cr}_{48}\text{V}_{22}\text{Ce}_{0.4}$ 合金,其室温最大储氢质量分数可达 3.65%,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa 条件下有效放氢质量分数达到 2.5%。目前研究报道的钛钒系固溶体储氢合金,大多以纯 V 为原料,合金成本偏高,大规模应用受到限制,因此,高性能低钒固溶体合金和以钒铁为原料的钛钒铁系固溶体储氢合金的研究日益受到重视。

(5) 太阳能电池材料 基于太阳能在新能源领域的龙头地位,美国、德国、日本等发达国家都将太阳能光电技术放在新能源的首位。这些国家的单晶硅电池的转换率相继达到 20%以上,多晶硅电池在实验室中的转换效率也达到了 17%,这引起了各个方面的关注。神化镓太阳能电池的转换率目前已经达到 20%~28%,采用多层结构还可以进一步提高转换率,美国研制的高效堆积式多结神化镓太阳能电池的转换率达到了 31%,IBM 公司报道的多层复合神化镓太阳能电池的转换率达到了 40%。在世界太阳能电池市场上,目前仍以晶体硅电池为主。预计在今后一定时间内,世界太阳能电池及其组件的产量将以每年 35%左右的速度增长。晶体硅电池的优势地位在相当长的时期里仍将继续维持并向前发展。

(6) 发展核能的关键材料 美国的核电约占总发电量的 20%。法国、日本两国核能发电所

占份额分别为 77% 和 29.7%。目前,中国核电工业由原先的适度发展进入加速发展的阶段,同时我国核能发电量创历史最高水平,到 2020 年核电装机容量将占全部总装机容量的 4%。核电工业的发展离不开核材料,任何核电技术的突破都有赖于核材料的首先突破。发展核能的关键材料包括:先进核动力材料、先进的核燃料、高性能燃料元件、新型核反应堆材料、铀浓缩材料等。

核反应堆中,目前普遍使用锆合金作为堆芯结构部件和燃料元件包壳材料。 $Zr-2$ 、 $Zr-4$ 和 $Zr-2.5Nb$ 是水堆用的三种最成熟的锆合金, $Zr-2$ 用作沸水堆包壳材料, $Zr-4$ 用作压水堆、重水堆和石墨水冷堆的包壳材料, $Zr-2.5Nb$ 用作重水堆和石墨水冷堆的压力管材料,其中 $Zr-4$ 合金应用最为普遍,该合金已有 30 多年的使用历史。为提高性能,一些国家开展了改善 $Zr-4$ 合金的耐腐蚀性能以及开发新锆合金的研究工作。通过将 Sn 含量取下限,Fe、Cr 含量取上限,并采取适当的热处理工艺改善微观组织结构,得到了改进型 $Zr-4$ 包壳合金,其堆内腐蚀性能得到了改善。但是,长期使用证明,改进型 $Zr-4$ 合金仍然不能满足 50GWd/tU 以上高燃耗的要求。针对这一情况,美国、法国和俄罗斯等国家开发了新型 $Zr-Nb$ 系合金,与传统 $Zr-Sn$ 合金相比, $Zr-Nb$ 系合金具有抗吸氢能力强,耐腐蚀性能、高温性能及加工性能好等特性,能满足 60GWd/tU 甚至更高燃耗的要求,并可延长换料周期。这些新型锆合金已在新一代压水堆电站中获得广泛应用,如法国采用 M5 合金制成燃料棒,经在反应堆内辐照后表明,其性能大大优于 $Zr-4$ 合金,法国法玛通公司的 AFA3G 燃料组件已采用 M5 合金作为包壳材料。

(7) 其他新能源材料 我国风能资源较为丰富,但与世界先进国家相比,我国风能利用技术和发展差距较大,其中最主要的问题是尚不能制造大功率风电机组的复合材料和叶片材料。电容器材料和热电转换材料一直是传统能源材料的研究范围。现在随着新材料技术的发展和新能源含义的拓展,一些新的热电转换材料也可以当作新能源材料来研究。目前热电材料的研究主要集中在 $(SbBi)_3(TeSe)_2$ 合金、填充式 Skutterudites $CoSb_3$ 型合金(如 $CeFe_4Sb_{12}$)、IV 族 Clathrates 体系(如 $Sr_4Eu_4Ga_{15}Ge_{30}$)以及 Half-Heusler 合金(如 $TiNiSn_{0.95}Sb_{0.05}$)。节能储能材料的技术发展也使得相关的关键材料研究迅速发展,一些新型的利用传统能源和新能源的储能材料也成为人们关注的对象。利用相变材料(phase change materials,PCM)的相变潜热来实现能量的储存和利用,提高能效和开发可再生能源,是近年来能源科学和材料科学领域中一个十分活跃的前沿研究方向;发展具有产业化前景的超导电缆技术是国家新材料领域超导材料与技术专项的重点课题之一。我国已成为世界上第 3 个将超导电缆投入电网运行的国家,超导电缆的技术已跻身于世界前列,将对我国的超导应用研究和能源工业的前景产生重要的影响。

新能源材料是推动氢能燃料电池快速发展的重要保障。提高能效、降低成本、节约资源和环境友好将成为新能源发展的永恒主题,新能源材料将在其中发挥越来越重要的作用。如何针对新能源发展的重大需求,解决相关新能源材料的材料科学基础研究和重要工程技术问题,将成为材料工作者的重要研究课题。

思考题

- [1] 新能源主要指哪些能源?其关键技术有哪些?
- [2] 新能源材料的关键技术有哪些?
- [3] 结合汽车行业的发展趋势,谈谈新能源在汽车行业中的应用。

参考文献

- [1] 王革华,艾德生. 新能源概论. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 李传统. 新能源与再生能源技术. 南京:东南大学出版社,2005.
- [3] 程秀静,刘奎仁,韩庆. 新能源技术. 北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 艾德生,高喆. 新能源材料-基础与应用. 北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 雷永泉. 新能源材料. 天津:天津大学出版社,2002.
- [6] 汤天浩. 新能源与可再生能源的关键技术. 电源技术应用,2007,10(2):60-64.
- [7] 罗智. 新能源技术开发及应用. 锅炉制造,2004(2):51-54.
- [8] 汝小芳,赵媛. 新能源开发与我国能源的可持续发展. 能源研究与利用,2003(3):4-6.



金属氢化物镍电池材料

本章内容提要

Ni/MH 电池作为新兴的绿色能源材料正处于蓬勃发展时期。本章介绍 Ni/MH 电池的原理、负极材料、正极材料, Ni/MH 电池材料的最新制备方法, Ni/MH 电池的充放电行为和 Ni/MH 电池的再生利用技术。

随着科技的进步,人们对便携式电子产品的需求越来越大,而这种需求对电池产业提出了更高的要求。环保意识的提高和天然资源的减少,对开发电动车的需求也变得非常迫切。因此,开发并使用清洁能源,研究如何储存能源,并且高效地使用这一能源的技术,正成为当今世界一个至关重要的问题。

氢能是最清洁的二次能源,储氢材料的发现、发展及应用促进了氢能的开发与利用。利用储氢材料的可逆储放氢性能及伴随的热效应和平衡压特性,可以进行化学能、热能和机械能等能量交换,具体可以用于氢的高效储运、电池的负极材料、高纯氢气的制备、热泵、同位素的分离、氢压缩机和催化剂等,从而形成一类新型功能材料。其中金属氢化物镍二次电池的商业化是储氢材料研究成果最有经济价值的突破。

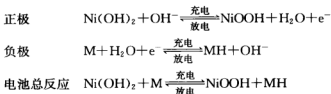
作为绿色能源的 Ni/MH 电池,由于其具有高能量密度、大功率、无污染等综合特性,正在逐渐取代镉镍电池。最近报道一种新型手机面市,其电池电压只需 2.4 V,为 Ni/MH 电池又开拓了新市场,电动车辆(EV 和 HEV)领域也为 Ni/MH 动力电池展现出巨大的应用市场。

金属氢化物镍(Ni/MH)电池材料包括电池的正、负极活性物质和制备电极所需的基板材料(泡沫镍、纤维镍及镀镍冲孔钢带)与各种添加剂、聚合物隔膜、电解质以及电池壳体和密封件材料等。本章将着重介绍 Ni/MH 电池的储氢合金负极材料和 Ni(OH)₂ 正极材料的基本特征、化学反应、结构性能和制备工业等。

2.1 金属氢化物镍电池简介

2.1.1 金属氢化物镍电池工作原理

金属氢化物镍电池的正极活性物质采用氢氧化镍,负极活性物质为储氢合金,电解液为碱性水溶液(如氢氧化钾溶液),其基本电极反应为



式中, M 为储氢合金; MH 为储有氢的储氢合金。

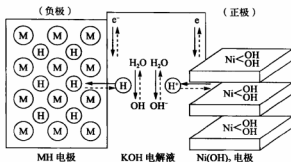
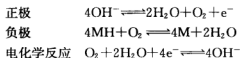


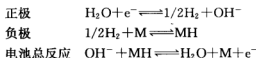
图 2-1 MH-Ni 电池的工作原理示意图

电池的充放电过程可以看作是氢原子或质子从一个电极移到另一个电极的往复过程。在充电过程中,通过电解水在电极表面上生成的氢不是以气态分子氢形式逸出,而是电解水生成的原子氢直接被储氢合金吸收,并向储氢合金内部扩散,进入并占据合金的晶格间隙,形成金属氢化物。在充电后期正极有氧气产生并析出,氧透过隔膜到达负极区,与负极进行复合反应生成水,其反应为



在过充电过程中,对于理想密封电池,正极上产生的 O_2 很快地在负极上与氢反应生成水。MH-Ni 电池的失效在很大程度上是由于负极对氧气复合能力的衰减,导致电池内压升高,迫使电池安全阀开启,产生漏气、漏液等现象。

在过放电时,当电压接近 -0.2V 时,在正极上产生氢,使内压有少量增加,但这些氢很快与负极反应,反应式为



在 MH-Ni 电池设计时,一般采用正极限容、负极过量,即负极的容量必须超过正极。否则,过充电时,正极上会析出氧,从而使合金被氧化,造成负极片的不可逆损坏,导致电池容量及寿命骤减;过放电时,正极上会产生大量氢气,造成电池内压上升。所以,一般负正极的设计容量比为 1.5 左右。目前,商品 MH-Ni 电池的形状有圆柱形(图 2-2)、方形(图 2-3)、口香糖式和口式等多种类型。

2.1.2 储氢合金的基本特征

二元储氢合金基本上是在 1970 年前后相继被发现的。这些二元储氢合金可分为 AB_x 型(稀土系合金)、 AB_2 型(Laves 相合金)、 AB 型(钛系合金)和 A_2B 型(镁系合金)。其中 A 为氢化物稳定性元素(发热型金属),B 为氢化物不稳定性金属(吸热型金属),A 原子半径大于 B 原子半径。

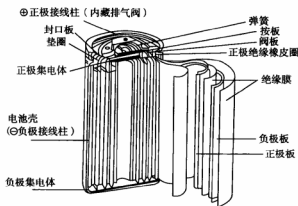


图 2-2 圆柱形 MH-Ni 电池的结构示意图

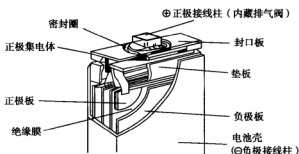


图 2-3 方形 MH-Ni 电池的结构示意图

氢在金属或合金中比液态氢的密度高，氢能在相对温和的条件下可逆吸放，并且伴随热的释放与吸收。试验检测和模拟计算证明氢主要以原子形式存在，部分带有负电荷。在合金晶格中存在 6 配位的八面体间隙和 4 配位的四面体间隙，在吸氢时，氢原子进入晶格占据八面体间隙或四面体间隙。氢原子在八面体或四面体中的分布，取决于金属或合金的种类和结构。氢的进入一般遵循填充不相容规则，即两个共面的四面体或八面体间隙不能被氢原子占据。同时，氢在间隙的占据状态也取决于间隙的几何因素和间隙周围金属原子的电子分布状态及电负性因素。

氢进入合金晶格的间隙位置后，一般原合金的晶型结构保持不变，但会造成合金晶格的膨胀。储氢后合金体积膨胀率与氢浓度成正比，其比例系数因合金种类和结构而有所差异。氢占据储氢合金的晶格间隙后，储氢合金晶格中的 A 原子和 B 原子不再直接接触，而出现 A-H 和 B-H 界面。合金氢化物的生成焓可经验性地表示为

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(BH_m) - \Delta H(AB_n)$$

该经验关系式表明了合金稳定性和氢化物稳定性之间的“可逆稳定性”原则，即合金越稳定，其氢化物越不稳定，可以利用该原则并采用部分置换元素的途径来选择设计合金的稳定性。

金属-氢体系的相平衡，一般用金属氢化物的吸放氢平衡压力、组成和温度曲线，即 PCT 曲线来表示（图 2-4）。PCT 曲线具体有以下特征，氢最初以间隙方式进入金属（或合金）晶格内部

形成固溶体(通常称 α 相),氢在固溶体中的分布是随机分布的,固溶体的溶解度与其氢平衡压的平方根成正比。在一定温度和压力条件下,氢进一步溶入并达到饱和,导致金属氢化物(通常称 β 相)的形成,氢在 β 相中基本是均匀分布的。在某些储氢合金中还可以进一步形成第二种氢化物相(通常称 γ 相)。根据 Gibbs 相律,在两相间($\alpha+\beta$)存在氢的平台压。

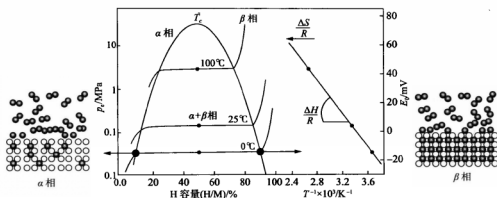


图 2-4 典型的吸放氢 PCT 曲线

可逆吸放氢过程中出现的平台压是储氢合金进行能量转换的关键。氢的可逆吸收/释放主要包括分子表面吸附/脱附、分子解离/化合、原子体相扩散等反应历程。氢在储氢合金中的固相扩散多属于间隙机制,即扩散原子在点阵的间隙位置跃迁而导致的扩散。氢在合金扩散的动态过程中还伴随着相变,并出现相界面的移动。氢的可逆储放可以采用氢气和合金的直接反应(称气固反应)与水溶液电解质中电化学反应两种方式进行。

2.1.3 储氢合金电极材料的主要特征

储氢合金作为 $MH-Ni$ 电池的负极材料应用,是由于其具有独特的储氢和电化学反应双重功能(图 2-5)。储氢合金负极材料一般需要具备以下主要特征。

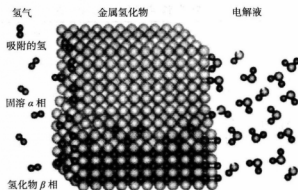


图 2-5 金属间隙中原子、表面氢分子模型

氢来自于物理吸附的氢分子或溶液中水分子的解离

(1) 储氢合金的可逆储氢容量较高,平台压力适中($0.01\sim0.05\text{MPa}$),对氢的阳极氧化具有良好的电催化性能。

- (2) 在氢的阳极氧化电位范围内, 储氢合金具有较强的抗氧化性能。
- (3) 在强碱性电解质溶液中, 储氢合金组分的化学状态相对稳定。
- (4) 在反复重放电循环过程中, 储氢合金的抗粉化性能优良。
- (5) 储氢合金具有良好的电和热的传导性。
- (6) 合金的成本相对低廉。

储氢合金电极在碱性电解液中的电极反应主要包括以下反应。

- (1) 氢在储氢合金和电解液界面的电化吸附/脱附反应过程



- (2) 氢在储氢合金内的固相传输过程



储氢合金表面吸附原子氢(MH_{ads})逐步向合金体相扩散形成固溶 α 相(MH_{ads}), 随着氢浓度的增加, 固溶 α 相吸收带氢逐步转化成 β 相氢化物。

- (3) 氢在储氢合金表面的析出过程



合金表面吸附的氢原子进行化学和电化学复合反应, 导致氢以气体的形式析出。

2.2 储氢合金负极材料

MH-Ni 电池的核心技术是负极材料——储氢合金。储氢合金是由易生成稳定氢化物的元素 A(如 La、Zr、Mg、V、Ti 等)与其他元素 B(如 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al 等)组成的金属间化合物。目前研究的储氢合金负极材料主要有 AB_5 型稀土镍系储氢合金、 AB_2 型 Laves 相合金、 A_2B 型镁基储氢合金以及 V 基固溶体型合金等类型。它们的主要特性见表 2-1。

表 2-1 典型储氢电极合金的主要特性

合金类型	典型氢化物	合金组成	吸氢质量 /%	电化学容量/(mA·h/g)	
				理论值	实测值
AB_5 型	$LaNi_5H_6$	$MmNi_5 (Mn, Al)_3Co_6$ ($a=3.5\sim4.0, b=0.3\sim0.8, a+b+c=5$)	1.3	348	330
AB_2 型	$TiMn_2H_3, ZrMn_2H_3$	$Zr_{1-x}Ti_xNi_6 (Mn, V)_6 (Co, Fe, Cr)_6$ ($a=1.0\sim1.3, b=0.5\sim0.8, a+b+c=2$)	1.8	482	420
AB 型	$TiFeH_2, TiCoH_2$	$ZrNi_{1.4}, TiNi, Ti_{1-x}Zr_xNi_6$ ($a=0.5\sim1.0$)	2.0	536	350
A_2B 型	Mg_2NiH_4	(MgNi)	3.6	965	500
V 基固溶体型	$V_{0.8}Ti_{0.2}H_{0.8}$	$V_{4-x}(Nb, Ta, Ti, Co)_xNi_{0.5}$	3.8	1018	500

上述五种类型的储氢合金中, AB_5 型合金最早被用为电极材料, 对其研究也最广泛。而 AB_2 型、 A_2B 及 V 基固溶体型合金因具有更高的容量正受到更多研究者的关注。下面对 AB_5 型稀土

镍系储氢合金、 AB_2 型 Laves 相储氢合金、 A_2B 型镁基储氢合金和 V 固溶体型合金进行简要介绍。

2.2.1 AB_5 型混合稀土系统储氢电极合金

AB_5 型储氢合金为 $CaCu_5$ 型六方结构(图 2-6), 典型代表为 $LaNi_5$ 合金。 $LaNi_5$ 合金的 La 占据 $1a(0,0,0)$ 等价位置, Ni 分别占据 $2c(1/3, 2/3, 0)$ 和 $3g(1/2, 0, 1/2)$ 等价位置。金属元素替代可发生在 La 和 Ni 位置, 一般 4f 稀土元素可以在 La 位置上进行全部浓度范围内的固溶替代, 而对镍的替代则限定在特定浓度范围内有限的金属元素(主要为金属氢化物不稳定性元素)。一般在合金多元替代中, 具有较大原子半径的元素优先占据 $3g$ 位置, 而与镍原子半径相近的元素随机分布在这两种位置。氢优先占据四种不同的间隙位置: $4h(B_1)$ 、 $6m(A_2B_2)$ 、 $12n(AB_3)$ 和 $12o(AB_3)$ 。

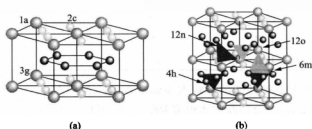


图 2-6 AB 晶体结构(a)和 AB 氢化物晶体结构(b)(大小原子分别对应 A 和 B 原子)

虽然 $LaNi_5$ 合金具有很高的电化学储氢容量和良好的吸放动力学特性, 但因合金吸氢后晶胞体积膨胀较大, 随着充放电循环的进行, 晶格发生变形, 导致合金严重分化和比表面增大, 其容量迅速衰减, 因此不适合作 Ni/MH 电池的负极材料。其后多元 $LaNi_5$ 系储氢合金的开发基本上解决了这一难题, 使储氢合金电极的实用化迈出了关键一步。但还有要把 $LaNi_5$ 系多元合金(例如 $La_{0.7}Nd_{0.3}Ni_{0.5}Co_{0.4}Si_{0.1}$)用于产生 Ni/MH 电池以及降低合金材料价格的问题摆在我们面前。解决问题的途径之一是降低合金中 Co 的含量, 并用廉价的混合稀土 Mm(主要成分为 La、Ce、Pr、Nd)替代单一稀土 La 和 Nd。

因此目前研制的 AB_5 型混合稀土系统储氢电极合金具有良好的性价比, 是国内外 Ni/MH 电池生产中应用最为广泛的电池负极材料。随着 Ni/MH 电池产业的迅速发展, 对电池的能量密度和充放电性能的要求不断提高, 进一步提高电池负极材料的性能已成为推动 Ni/MH 电池产业持续发展的技术关键。研究表明, 对合金的化学成分(包括合金 A 侧的混合稀土组成和 B 侧的合金组成)、表面特性及组织结构进行综合优化, 是进一步提高 AB_5 型混合稀土系储氢电极合金性能的重要途径。

1. 合金的化学成分与电极性能

1) 合金 A 侧混合稀土组成的优化

在 AB_5 型混合稀土系统储氢电极合金中, 合金化学式 A 侧的混合稀土金属, 主要由 La、Ce、Pr、Nd 四种稀土元素组成。与 $LaNi_5$ 系合金相比, 相当于合金 A 侧的稀土元素 La 被 Ce、Pr、Nd 部分替代。由于四种稀土元素在物理化学性质和吸放氢性能方面的差异, 混合稀土的组成(La、Ce、Pr、Nd 的含量及相对比例)必然对储氢电极合金的性能产生重要影响。从目前储氢合金所使用的混合稀土金属原材料来看, 虽然可大体上分为富镧混合稀土(MI)和富铈混合稀土(Mm)两

种类型,但由于产地矿源和提炼方法不同,市售混合稀土金属中各种稀土元素的含量存在较大差异(表 2-2),也不利于稳定和提高储氢电极合金的性能。因此,在对 AB_5 型混合稀土系合金 B 侧进行多元合金化研究的基础上,深入研究合金 A 侧稀土的组成,是进一步提高储氢电极合金综合性能的重要途径。

表 2-2 几种市售混合稀土金属成分的 ICP 分析结果 单位: %(质量分数)

混合稀土类型	产地	La	Ce	Nd
富镧(富铈)	包头	42.19	3.64	38.54
富铈	包头	23.95	51.63	16.50
富镧(富铈)	江西	43.41	4.33	41.97
富铈	江西	34.46	45.47	18.39
富镧	四川	79.33	5.82	1.54
富铈	四川	30.40	52.50	11.40
富镧	甘肃	73.95	5.40	3.87
富铈	甘肃	27.80	53.14	14.9

单一稀土元素对合金电极性能的影响主要体现在 $RE(NiCoMnTi)_5$ 合金中,当 RE 分别为 La、Ce、Pr、Nd 单一稀土时,合金的晶胞体积按 $RE=Ce<Nd<Pr<La$ 的顺序增大(与稀土元素的离子半径 $Ce^{3+}<Nd^{3+}<Pr^{3+}<La^{3+}$ 的变化顺序一致),合金的平衡氢压随合金晶胞体积的增大而降低[图 2-7(a)]。比较四种合金的电化学性能[图 2-7(b)]可以看出, $Nd(NiCoMnTi)_5$ 的活化性能最好,放电容量最高($307\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),但循环稳定性较差; $Pr(NiCoMnTi)_5$ 和 $La(NiCoMnTi)_5$ 的活化性能和放电容量(分别为 $299\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $289\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)不及 $Nd(NiCoMnTi)_5$,但具有较好的循环稳定性;而 $Ce(NiCoMnTi)_5$ 的活化性能最差、放电容量最低($59\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),但具有良好的循环稳定性。上述结果反映出 La、Ce、Pr、Nd 四种单一稀土元素各自对 $RE(NiCoMnTi)_5$ 储氢合金性能的不同影响。

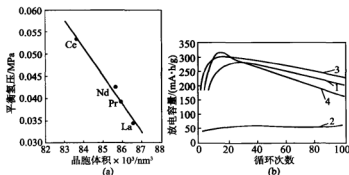


图 2-7 $RE(NiCoMnTi)_5$ ($RE=La, Ce, Pr, Nd$) 合金的性能比较 (25°C)

(a) 合金的平衡氢压与晶胞体积; (b) 合金的充放电循环曲线(充放电电流 50 mA/g)

1— $La(NiCoMnTi)_5$; 2— $Ce(NiCoMnTi)_5$; 3— $Pr(NiCoMnTi)_5$; 4— $Nd(NiCoMnTi)_5$

二元混合稀土组成对合金电极性能的影响主要取决于 La, 它是混合稀土中最为重要的吸氢元素, 因此着重研究了 La—Ce、La—Pr 及 La—Nd 三种二元混合稀土组成对合金电极性能的影响。

La-Ce 二元混合稀土: 对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ ($x=0\sim 1.0$) 合金的研究表明, 随着含 Ce 量的增加, 合金的晶胞体积线性减小, 平衡氢压升高, 导致合金的放电容量降低, 合金的循环稳定性则随含 Ce 量的增大而明显改善。当含 Ce 量 $x=0.2$ 时, 合金具有较好的综合性能(图 2-8)。研究还认为, 含 Ce 合金表面生成的一层 CeO_2 保护膜使合金的抗腐蚀性能得到提高, 这可能是 Ce 能够改善合金循环稳定性的重要原因。对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnTi})_5$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoAl})_5$ 等合金的研究也表明, 虽然 Ce 对 La 的部分替代使合金的活化性能及放电容量有所降低, 但可使合金的循环稳定性得到显著改善。

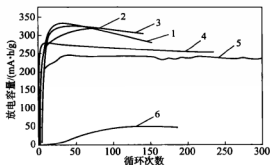


图 2-8 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 合金的放电容量与充放电循环次数的关系
(充电电流 200 mA/g, 放电电流 135 mA/g)

1— $x=0.2$; 2— $x=0.2$; 3— $x=0.35$; 4— $x=0.5$; 5— $x=0.75$; 6— $x=1.0$

La-Pr 二元混合稀土: 如图 2-9 所示, 在 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{NiCoMnTi})_5$ ($x=0\sim 1.0$) 合金中, Pr 对 La 的部分替代具有改善合金活化性能及循环稳定性的作用, 但合金放电容量与 Pr 含量的关系没有一定的规律。如 Pr 含量较高的 $\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金表现高的放电容量和良好的循环稳定性, 但进一步增大 Pr 含量 ($x=0.8$) 会导致合金的放电容量明显降低。而 Pr 含量较低 ($x=0.2$) 的合金 (Pr 含量与一般市售混合稀土成分相近) 的放电容量介于以上两种高 Pr 合金之间, 但循环稳定性明显不如高 Pr 合金。

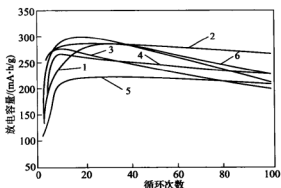


图 2-9 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{NiCoMnTi})_5$ ($x=0\sim 1.0$) 合金的充放电循环曲线 (25℃, 充放电电流 50 mA/g)

1— $x=0$; 2— $x=0.6$; 3— $x=0.2$; 4— $x=0.8$; 5— $x=0.4$; 6— $x=1.0$

La-Nd 二元混合稀土: 如图 2-10 所示, 在 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{NiCoMnTi})_5$ ($x=0\sim 1.0$) 合金中, Nd 对 La 的部分替代可显著改善合金活化性能。La 含量不同的合金的放电容量均在 280~

290 mA·h/g,但合金的循环稳定性随 Nd 含量的增大而降低。另一方面,也有这样的报道:在 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{NiCoAl})_5$ ($x=0\sim 0.25$) 合金中,随着合金 A 侧的 Nd 含量和合金 B 侧的 Al 含量的增加,合金的循环稳定性得到显著改善。

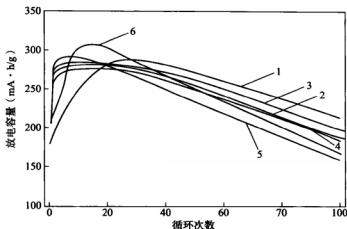


图 2-10 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{NiCoMnTi})_5$ ($x=0\sim 1.0$ 合金)的充放电循环曲线 (25℃, 充放电电流 50mA/g)

1— $x=0.2$; 2— $x=0.6$; 3— $x=0.2$; 4— $x=0.8$; 5— $x=0.4$; 6— $x=1.0$

从现有的研究来看,尽管有关 La、Ce、Pr、Nd 四种稀土元素对合金电极性能的综合影响机制尚待进一步认识,但已研究证实,优化调整混合稀土中的 La 和 Ce 两种主要稀土元素的比例是进一步提高储氢电极合金性能的重要途径。鉴于目前储氢合金生产使用的市售混合稀土均为提炼稀土纯金属的副产品,其成分受到产地矿源、生产工艺等条件的限制,难以直接满足储氢电极合金的需求,而采用重熔精炼的方法调整混合稀土的成分会增加合金的生产成本。因此,根据不同电池产品对储氢合金性能的要求,采用不同类型的市售混合稀土(或市售混合稀土与部分纯稀土)进行交叉搭配,仍是目前优化调整混合稀土组成最为经济和有效的方法。随着储氢电极合金产业的迅速发展和稀土组成的影响规律进一步得到认识,尽快建立 Ni/MH 电池用混合稀土金属的技术标准和生产基地,对于进一步稳定和提高储氢电极合金的性能具有重要意义。

2) 合金 B 侧元素的优化

作为 AB_5 型合金的典型代表, LaNi_5 合金虽然具有较高的储氢容量和优良的吸放氢动力学特性,但合金吸放氢后晶胞体积膨胀较大。在反复吸放氢过程中,合金严重粉化,比表面积随之增大,从而增加了合金的氧化腐蚀程度,使合金过早失去吸放氢能力,在电化学充放电过程中表现得尤为明显。针对这一问题,研究工作者试图通过调整合金中 A 侧和 B 侧组成元素的成分来改善合金的性能。有关 A 侧混合稀土组成的优化前已述及,下面将简述 B 侧组成元素的优化及其对合金电极性能的影响。

在目前商品化的 AB_5 型混合稀土系合金中,B 侧的构成元素大多为 Ni、Co、Mn、Al。此外,比较常见的用以部分取代 Ni 的添加元素还有 Cu、Fe、Sn、Si、Ti 等。现将各主要合金元素的作用分述如下。

钴是改善 AB_5 型储氢合金循环寿命最为有效的元素。钴能够降低合金的显微硬度、增强柔韧性、减小合金氢化后的体积膨胀和提高合金的抗粉化能力;同时,在充放电过程中,钴还能抑制合金表面 Mn、Al 等元素的溶出,减小合金的腐蚀速率,从而提高合金的循环寿命。但 Co 价格昂

贵,为了减少合金中价格昂贵的 Co 的用量以降低合金成本,在不降低(或少降低)合金容量及寿命的前提下,发展低钴或无钴合金也已成为当今的研究热点。研究用以替代 Co 的元素有 Cu、Fe、Si 等。

锰对 Ni 的部分替代可以降低储氢合金的平衡氢压,减少吸放氢过程的滞后程度。对 $\text{MmNi}_{1.95-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ 合金的研究表明,当 Mn 对 Ni 的取代量(x)由 0.2 增加到 0.4 时,合金的平衡氢压可由 0.24 MPa 降低到 0.083 MPa(45 °C),并使合金的火花性能、放电容量及高倍率放电性能得到改善,但进一步增加 Mn 对 Ni 的取代量会降低合金的循环稳定性。在充放电过程中,含 Mn 合金较易吸氢粉化,合金表面的 Mn 易氧化为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 并溶解在碱液中,因而加快了合金的腐蚀,这是导致含 Mn 合金循环稳定性较差的主要原因。通过在合金中同时加入适量的 Co,可以提高合金的抗吸氢粉化能力,并抑制 Mn 的溶出,从而使含 Mn 合金的循环稳定性得到明显改善。商品合金中的含锰量(原子数)一般控制在 0.3~0.4。

Al 对 Ni 的部分替代可以降低储氢合金的平衡氢压,但随着替代量的增加,合金的储氢容量有所降低。研究还表明,Al 在合金中占据 CaCu_5 型结构的 3g 位置,能够减小合金氢化过程的体积膨胀和粉化速率。此外,在充放电过程中,合金表面的 Al 会形成一层比较致密的氧化膜,可以防止合金的进一步氧化腐蚀,故 Al 对 Ni 的部分替代可以提高合金的循环稳定性。但随着 Al 的替代量增大,会导致合金的放电容量减小,高倍率放电性能降低。为了兼顾合金的放电容量和循环稳定性,合金中 Al 对 Ni 的部分替代量(原子数)一般控制在 0.1~0.3。

在 AB_5 型合金中, Si 对 Ni 的部分替代作用和 Al 相似。由于 Si 在合金中也占据 CaCu_5 型结构的 3g 位置,能减小合金的吸氢体积膨胀及粉化速率,在合金表面形成的 Si 的致密氧化膜具有较好的抗腐蚀性能, Si 对 Ni 的部分替代可使合金的循环稳定性得到改善,但含 Si 合金的放电容量不高,对氢阳极氧化的极化程度较大,使 Ni/MH 电池的输出功率有所降低。

在合金中加入适量的 Cu 能降低合金的显微硬度和吸氢体积膨胀,有利于提高合金的抗粉化能力。因此, Cu 是一种可用于替代 Co 的合金元素。对 $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{0.7-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{0.8-x}$ 合金($x=0\sim0.1$)的研究发现,当合金含 Co 量的 50% 为 Cu 所替代时,合金的电化学性能并未受到明显的不利影响。但当进一步增大 Cu 对 Co 的替代量时,会导致合金的循环稳定性降低。此外,含 Cu 合金的火花周期较长,在循环过程中合金表面生成了较厚的 Cu 的氧化层会导致合金的高倍率放电性能降低,这点还有待于进一步研究。

对 LaNi_5 系和 MnNi_5 系合金的研究表明, Fe 对 Ni 的部分替代能够降低合金的平衡氢压,但使合金的储氢容量有所降低。同时,在降低合金吸氢体积膨胀和粉化速率方面, Fe 具有与 Co 相似的特性。由于 Fe 的资源丰富、价格低廉,因此,发展低成本的无 Co 的 $\text{MmNi}_{1.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}$ 合金成为当前研究的热点。研究表明,该合金的放电容量可达 280 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,并具有较好的室温循环稳定性。但当环境温度升高到 40 °C 时,合金有表面钝化的倾向,导致其高倍率放电性能降低;而对 $\text{MmNi}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}$ 低 Co 合金的研究表明,即使在 40 °C 的工作温度下,合金仍具有较高的放电容量(320 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)和良好的高倍率放电性能(1C 放电容量为 295 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)。经 250 次充放电循环后,合金的容量保持率仍可达 88% 左右,循环稳定性还能进一步得到提高。

综上所述,从目前国内外研究看, AB_5 型储氢电极的某些性能得到了不同程度的改善,但从合金的综合性能方面看,不同合金元素对合金电化学性能的影响比较复杂。对此还需要进一步优化合金 B 侧元素的研究,使合金的综合性能及性价比不断得到提高。

2. 合金的表面改善处理与电极性能

研究表明,虽然合金的储氢容量、PCT 特性、氢扩散及储氢过程中的相变和体积膨胀等主要

与合金的种类、成分和组织结构等体相性质有关,但与电极性能密切相关的电极过程力学、活化与钝化、腐蚀与氧化、自放电与循环寿命等均与材料的表面性质有很大关系。合金的电化学吸放氢过程将更多地涉及电极表面的电化学反应过程和电极-电解质-气体三相界面。因此,合金表面的成分、微观结构及催化活性等对合金电极和电池的性能得到进一步提高有一定的影响。从目前储氢电极合金的发展趋势来看,合金成分和相结构的优化以及合金的表面改性处理,已成为进一步提高合金综合性能的重要研究方向。下面概括介绍 AB₅ 型混合稀土系储氢合金的表面改性处理方法及其对电极性能的影响。

1) 表面包覆处理

化学镀 采用化学镀的方法在储氢合金粉体表面包覆一层 Cu、Ni、Co 等金属或合金的作用主要是:①作为表面保护层,防止表面氧化及钝化,提高电极循环寿命;②作为储氢合金之间及其基体之间的集流体,同时改善电极导电性,提高活性物质利用率;③有助于氢原子向体相扩散,提高金属氢化物电极的充电效率,降低电池内压。

在合金粉表面包覆不同化学镀层(Cu、Co-P、Cr-P、Ni-P、Ni-Co-P 及 Ni-W-P)的研究表明,各种化学镀层均可在不同程度上改善合金电极的放电性能及循环稳定性。采用化学镀层铜或化学键镍的合金粉制备 Ni/MH 电池时,可降低电池内压,提高电池的循环寿命。因此,在我国早期的 Ni/MH 电池生产中,合金粉的化学键镍(或镀铜)处理方法曾一度得到广泛采用。但由于化学键镍过程提高了合金的成本,并存在废弃镀液的排放处理问题等,因此在目前的生产过程中已很少采用。

电镀 电镀镀层与化学镀层具有相同的作用,但由于合金粉的电镀设备较为复杂,因而对电镀的研究相对较少。对 $\text{Mm}(\text{Ni}_{3.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.92}$ 合金表面电镀 Co、Pd 的研究表明,电镀 Pd 对放电容量没有明显提高,但可改善电极的活化性能。电镀 Co 可使合金电极的放电容量有较大提高,并在放电曲线上出现第二个放电平台。

机械合金化方法 通过机械合金化的方法可以在储氢合金表面形成一层金属包覆层(如 Ni、Co、Cu 等),使合金电极的放电容量和循环稳定性得到提高。例如,合金粉经包覆 20%(质量分数)的 Co 后 MH 电极在第 500 次循环的放电容量仅比最高容量下降 10%,而未经包覆处理的合金容量却下降了 50%以上。

2) 表面修饰

在储氢合金表面涂上一层疏水性有机物,可使负极表面形成微空间,有利于提高充电后期及快速充电时氢、氧复合为水的反应速度,从而降低电池内压,提高循环寿命。对储氢合金表面进行特殊憎水处理,对氢、氧复合也有良好的催化作用,并能降低电极极化,从而提高了电极高倍率放电能力和大电流的充放电效率。如在储氢合金表面涂上一层聚四氟乙烯(PTEE)或包覆上含有 Pd 颗粒的 PTEE 薄膜可有效降低电池内压。

在储氢合金表面涂覆贵金属也能有效提高电极性能。如将少量 Pd 粉末在储氢合金表面可有效防止储氢合金的氧化,而涂上颗粒尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 的 Ag 层能有效降低电池内压。在电极表面修饰一层亲水性高聚物,可增加 H_2 析出的扩散阻力,减缓氢的扩散,使自放电下降 17.2%。而在合金表面修饰一层适量的聚苯胺膜,使 MH 电极的自放电率由原来的 35%下降到 25%。

MH 电极自放电第一步是氢原子在电极表面复合成氢分子而脱附,采用 S、CN⁻ 等氢复合的毒化剂修饰 MH 电极表面,以降低氢的复合速度,使其自放电率下降 10%。这种催化毒化扩散剂的存在还有助于提高 MH 电极表面吸附氢原子向体相扩散的驱动力,促使氢向体相扩散,阻止氢原子复合成氢气析出,提高电极充电效率。

在合金表面修饰一层连续亲水性有机物膜,并在亲水性有机物膜上修饰不连续的孤立岛状的憎水性有机物,能够显著提高合金的抗氧化能力及电池循环寿命。

用非金属材料修饰合金表面也能有效提高电极性能。包覆 C+氟化碳的电极循环寿命有显著提高,但电极放电容量下降约 20%。而用活性炭包覆的合金能提高活性物质的利用率,从而提高电极容量及循环寿命。

3) 热碱处理

研究表明,经浓(热)KOH 溶液处理后,随着合金表面层中 Mn、Al 等元素的溶解,将在合金表面形成一层具有较高催化活性的富镍层(类似 Ranney Ni)。它不仅提高了合金粉之间的导电性能,而且显著改善了电极的活化性能和高倍率放电性能。此外,在 Mn、Al 等元素的溶解点,La(OH)₃D 容易以须晶的形式生长,可以防止合金表面层进一步腐蚀,提高合金的耐久性。除用单一的热碱溶液对合金粉进行浸渍处理外,目前研究的碱处理方法还有以下几种:将超声波技术应用于碱含量过程(可延长储氢合金的循环寿命);先对合金粉进行碱处理(60~90℃),制成负极后,再在更高的温度下进行碱处理(95~120℃)等。日本松下公司对 $\text{MmNi}_{4.3-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_x$ 合金进行热碱处理(6 mol/L KOH, 80℃)的研究表明,当合金的 Co 含量 $x=0.5\sim 0.75$ 时,热碱处理对提高合金的循环寿命的效果最显著(图 2-11)。

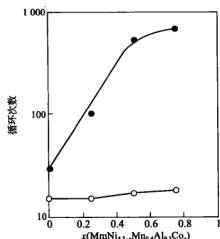


图 2-11 碱处理对 $\text{MmNi}_{4.3-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_x$ 合金循环寿命的影响

○—未经碱处理；●—经过碱处理

虽然热碱处理有助于改善合金的电化学性能,但必须严格控制处理的工艺条件。否则,合金的过度腐蚀会损失一部分有效容量,同时长时间碱处理所造成的表明腐蚀凹痕和空洞会加速合金的腐蚀,反而降低循环寿命。

4) 氟化物处理

研究表明,经 HF 等氟化物溶液处理后,合金表面的微观结构有很大变化。合金的外表面被一层厚度约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的氟化物(LaF_3)层所覆盖,在氟化物层下的亚表面则是一层电催化活性良好的富 Ni 层。同时,由于在处理过程中,氟化物溶液中的 H^+ 使合金表层氧化,合金表面生成大量的微裂纹,使合金的反应比表面积显著增大。因此,经氟化物溶液处理后,合金的活化、高倍率放电性能及循环稳定性均能得到一定改善。

5) 酸处理

储氢合金经酸浸渍处理后可溶解除去合金表面的稀土氧化层,并在合金表面形成电催化活性良好的富 Ni(Co)层。同时,由于合金表面层氢化产生较多的微裂纹,使合金的比表面积增大,从而使合金的活化及高倍率放电性能得到改善。合金酸处理研究中常用的酸有盐酸、HAc-NaAc 缓冲溶液、甲酸、乙酸及氨基乙酸。日本三洋公司采用 HCl 溶液($\text{pH}=1.0$)对 $\text{Mm}(\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}-\text{Mn})_{4.76}$ 合金进行表面处理的研究表明,在改善合金的活化性能等方面,快速凝固合金和退火处理合金的酸处理效果优于普通的铸态合金。

6) 化学还原处理

研究表明,采用含有还原剂(如 KBH_4 、 NaBH_4 以及磷酸盐等)的热碱溶液对合金粉(或 MH 电极)进行浸渍处理后,也可以改善合金电极的性能。如利用磷酸盐作还原剂对合金进行处理时,除能将合金表面的氧化物还原外,由于磷酸盐离子向亚磷酸转化中生成的原子氢被吸附在储氢合金表面,使得合金表面对氢的吸附能力加强,并有一部分氢扩散到合金的体相中形成金属氢化物,从而使处理后的合金较易达到饱和容量。

经化学还原处理后,MH 电极的初始容量、活化性能、循环稳定性、电催化活性和快速放电能力也能得到显著提高,并使 MH 电极的循环伏安特性及电极表面的电化学反应法拉第阻抗得到改善。如经过 400 次循环后,未经处理的 MH 电极的容量保持率为 70%,而将 MH 电极在 0.05 mol/L KBH_4 和 6 mol/L KOH 的溶液($70\sim 80^\circ\text{C}$)中处理 7~8 h 后,容量保持率可提高到 81.5%

总之,适当的表面处理对改善合金的电化学性能是行之有效的。但对不同的合金用同一种方法处理时,具体条件不尽相同,只有通过实验研究才能找到最佳的方法和工艺条件。不适当的处理可能导致相反的结果,必须充分注意。

3. 合金的组织结构与电极性能

研究表明,储氢合金的组织结构(包括合金的凝固组织、晶粒尺寸及晶界偏析等)因合金成分、合金的铸造条件(凝固冷却速度)及热处理工艺不同而异,对合金的电极性能有重要影响。合金的凝固组织及晶粒尺寸主要影响合金的吸氢粉化及腐蚀速率,与合金电极的循环稳定性密切相关。而在合金的晶界上有不同种类的合金元素或第二相析出时,则可能促进(或抑制)合金的吸氢粉化及腐蚀过程,降低(或提高)合金电极的循环稳定性;也可能因晶界析出的第二相具有良好的电催化活性,从而使合金电极的高倍率放电性能得到改善。因此,在优化储氢合金化学成分的同时,还应研究并改进合金的制备技术(如合金的急冷凝固、快速凝固及热处理),使合金的组织结构得到优化控制,从而进一步提高储氢合金的综合性能。

1) 常规铸造合金的组织结构与电极性能

在储氢合金的批量生产过程中,目前均普遍采用真空感应熔炼和常规铸造的方法获得合金锭块。根据合金锭的质量和锭模结构不同,常规铸造合金的凝固冷却速度约为 $10\sim 100\text{ K/s}$ 。研究表明,在常规铸造的不同冷却速度条件下,无 Mn 和含 Mn 的两类 AB_5 型合金显示出不同的组织结构与循环稳定性,对两类合金进行退火处理的效果也完全不同。如图 2-12 所示,当无 Mn 的 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.8}$ 合金在冷却速度较慢的普通锭模中进行凝固时(徐冷凝固,冷却速度约为 $10\sim 40\text{ K/s}$),与锭模冷却面直接接触的合金锭表面两层部分因冷却速度较快而形成柱状晶结构(D),而合金锭芯部因冷却缓慢而形成等轴晶结构(C)。与等轴晶结构的合金相比,由于柱状晶结构的合金晶格应变较小,组织结构及化学成分比较均匀,在充放电循环过程中可以抑制合金的吸氢粉化及腐蚀速率,循环稳定性明显优于等轴晶结构的合金。当改进铸造锭模的结构使

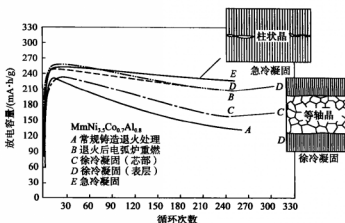
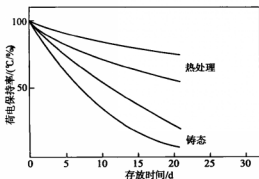


图 2-12 合金的凝固组织与电极性能比较

合金的凝固冷却速度提高到约 100 K/s 进行急冷凝固时,合金的凝固组织全部转变为柱状晶,晶粒尺寸可由徐冷凝固时约 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 减小为约 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$,从而使急冷凝固合金(E)显示出更为优良的循环稳定性。对上述无 Mn 合金在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行退火处理的研究还表明,由于退火过程使合金的晶粒长大并导致部分合金元素在晶界偏析,经退火处理后反而使合金(A)的循环稳定性明显降低。但将退火合金经电弧炉重熔(急冷凝固)后,由于所得的合金(B)重新生成晶粒较细的柱状晶结构,又可使合金的循环稳定性得到明显改善。

另一方面,对含 Mn 的 $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 合金而言,由于在合金凝固过程中 Mn 元素具有较强的成核作用,含 Mn 合金的徐冷凝固和急冷凝固组织均为等轴晶。与柱状晶结构的无 Mn 合金相比,含 Mn 合金具有较大的晶格应变,吸氢粉化速率较大,加上合金中的 Mn 较易在晶界偏析并在碱液中部分溶出,含 Mn 合金电极的循环稳定性不如无 Mn 合金。但将徐冷凝固和急冷凝固的含 Mn 合金相比较,由于急冷凝固合金中等轴晶的晶粒尺寸细化($20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$),并减少了合金成分的凝固偏析,急冷凝固可使含 Mn 合金的循环稳定性得到明显提高。此外,对含 Mn 合金在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行的退火处理研究还表明,由于退火过程使含 Mn 合金凝固时产生的较大晶格应力得到释放,并使 Mn 的偏析程度进一步减小,退火处理不仅可使合金循环稳定性进一步得到改善,还使合金的荷电保持能力也得到显著提高(图 2-13)。综上所述,在 AB_5 型混合稀土

图 2-13 热处理($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)对 $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极荷电保持能力的影响

系储氢合金的常规铸造过程中,提高合金的凝固冷却速度(急冷凝固)是提高合金循环稳定性的有效途径。而对放电容量较高的含 Mn 合金而言,适当的退火处理可使合金的电极性能进一步得到改善。

由于提高合金的凝固冷却速度能显著改善合金电极的循环稳定性,采用比常规铸造冷却速度更高的快速凝固技术制备储氢合金的研究受到广泛关注,近年来已成为国内外储氢合金制备新技术的研究热点。研究开发中的储氢合金快速凝固制备方法主要有气体雾化法(gas atomizing)和单辊快淬法(melt-spining)。气体雾化法是通过高压 Ar 气流(2~8 MPa)将合金熔体雾化分散为细小液滴的一种快速凝固的方法。合金的凝固冷却速度为 $10^3 \sim 10^4$ K/s,可获得平均粒径为 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ 的球形合金粉末。单辊快淬法是将合金熔体倾倒(或喷射)在高速旋转(1 500~3 000 r/min)的水冷铜辊上进行快淬凝固的方法,合金的凝固冷却速度为 $10^5 \sim 10^6$ K/s,可获得平均厚度为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 的合金薄片。比较快速凝固和常规铸造 MmNi_{3.5}Co_{0.5}Mn_{0.4}Al_{0.3}合金的气态 PCT 曲线(图 2-14)可以看出,单辊快淬合金的 PCT 曲线相对比较平缓,气体雾化合金的 PCT 曲线最为倾斜,而常规铸造合金 PCT 曲线介于两种快合金之间。根据 PCT 曲线的倾斜程度和合金的 XRD 分析可知,当同一成分的合金采用不同方式凝固时,气体雾化合金凝固时产生的晶格应变较大,常规铸造合金次之,而单辊快淬合金的晶格应变最小。

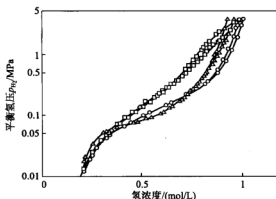


图 2-14 不同凝固方法制备的 MnNi_{3.5}Co_{0.5}Mn_{0.4}Al_{0.3}合金的 PCT 曲线比较(40 °C)

○—常规铸造; △—单辊快淬; □—气体雾化

2) 气体雾化合金和单辊快淬合金

(1) 气体雾化合金的组织结构与电极性能

在凝固冷却速度为 $10^3 \sim 10^4$ K/s 的气体雾化条件下,合金的凝固组织为细小的等轴晶及树枝晶结构,晶粒尺寸细化为 $10 \mu\text{m}$ 左右。由于气体雾化合金的晶粒细化并基本上消除了合金中稀土及 Mn 等元素的成分偏析,气体雾化合金的循环稳定性比常规铸造合金有显著提高。如对 MmNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}合金而言,经 300 次充放电循环后,常规铸造合金的容量保持率为 70% 左右,而气体雾化合金的容量保持率可提高至约 90%。

研究表明,采用气体雾化方法还可使 Co 及无 Co 合金的循环稳定性得到显著改善(图 2-15)。比较图 2-15 中使用不同负极合金的 AA 型电池的 1C 循环寿命(定义为电池容量衰减到起始容量的 80% 时的循环次数)可以看出,尽管电池的室温(21 °C)循环寿命仍以使用含 Co 量为 10%(质量分数)的常规铸造合金时最好(1 500 次循环),但使用气体雾化的含 Co 量为

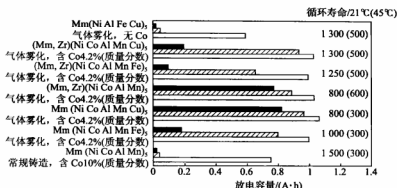


图 2-15 使用不同负极合金的 AA 型电池 1C 循环寿命及高倍率放电性能比较

□—1C; ▨—3C; ■—5C

4.2%(质量分数)的低 Co(或无 Co)合金的电池也能经受 800~1 300 次循环。从电池在 45 °C 时的循环寿命来看,部分使用气体雾化低 Co 或无 Co 合金的电池甚至显示出更好的循环稳定性。此外,从 0 °C 时测试的电池高倍率放电性能来看,气体雾化低 Co 合金也优于常规铸造高 Co 合金。研究认为,由于气体雾化快速凝固可使 Co 合金的吸氢体积膨胀率降低到低于(或接近于)常规铸造高 Co 合金的水平,并使合金的成分分布均匀化,因而快凝低 Co 合金在密封电池中具有较强的抗氧化腐蚀能力,电池的循环稳定性等得到显著改善。

研究还表明,虽然气体雾化的球形合金粉具有充填密度大的优点,但球形合金也存在反应的比表面积较小和晶格应变较大的问题,导致气体雾化合金的初期活化比较困难,同时会降低合金的高倍率放电性能。因此,必须对球形合金粉进行热碱浸渍等表面改性处理或真空退火处理,才能更好地满足 Ni/MH 电池的实用要求。

(2) 单辊快淬合金的组织结构与电极性能

在凝固冷却速度高达 $10^5 \sim 10^6$ K/s 的单辊快淬条件下,合金的凝固组织为细小的柱状晶结构,晶粒尺寸进一步细化为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。由于单辊快淬方法可使合金生成超细晶粒的柱状晶结构并有效抑制了稀土和 Mn 等元素的凝固偏析,快淬合金(包括低 Co 合金)的循环稳定性均比常规铸造合金有显著提高。研究表明,常规铸造 $\text{MmNi}_{4.0}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 合金的循环寿命(容量保持率为 80% 时的循环次数)只有 380 次循环,而同一成分的快淬合金可以经受 600 次循环。

对单辊快淬法和常规铸造 $\text{Mm}(\text{Ni}_{3.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})_{(x-0.4)/4.6}\text{Co}_{0.4}$ ($x=5.0 \sim 5.8$) 低 Co 非化学计量比合金的对比研究表明,上述合金电极的放电容量主要取决于合金的非化学计量比(x 值),但循环稳定性与 x 值和合金微观结构的均匀性密切相关。由于快淬合金消除了 Mn 和 Ni 的凝固偏析并使合金保持单相 CaCu_2 型结构,因而循环稳定性较常规铸造合金有显著提高。制作 AA 型电池(1 000 mA·h)对比测试表明,在使用 $x=5.2$ 的快淬合金(放电比容量 310 mA·h/g)时电池的循环稳定性最好。经在 1.5C 倍率充放电 500 次循环后,电池的容量保持率仍可达 79.5%。由此可以认为,通过采用非化学计量比和快速凝固的方法,可使低 Co 合金的性能满足 Ni/MH 电池的使用要求。

对 $\text{MI}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金的单辊快淬法研究还表明,随着单辊快淬时合金凝固冷却速度的增大,合金电极的循环稳定性进一步提高,但合金的活化循环次数明显增多,起始放电容量有所降低。快淬合金的高倍率放电性能也不如常规铸造合金,并随快淬合金凝固冷却速度的增大而

降低。因此,在对不同成分的合金进行单辊快淬时,必须选择合适的凝固冷却速度才能使快淬合金获得较好的综合性能。此外,对快淬合金进行适当的低温(400℃)退火处理,可以消除合金中的位错等缺陷,使快淬合金的循环稳定性进一步得到改善。

除快速凝固技术的研究外,采用定向凝固技术使储氢合金生成细小的柱状晶结构也是提高合金电极性能的一种有效途径。对 $\text{Mm}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金进行的定向凝固研究表明,当定向凝固合金的生长速率由 $48\text{ }\mu\text{m/s}$ 逐步增大到 $220\text{ }\mu\text{m/s}$ 时,合金的柱晶形态由胞状柱晶转变成柱状枝晶。定向凝固对合金电极的活化性能没有影响,但可显著提高合金电极的放电容量、高倍率放电性能及循环稳定性。在所研究的定向凝固生成速率范围内,生成速率为 $48\text{ }\mu\text{m/s}$ 时所得的具有胞状晶结构的合金综合性能较好。

3) 合金的晶界析出物与电极性能

对 $\text{Mm}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 等合金的研究发现,当合金 A 侧的 Mm 欠剂量($x < 1.0$)时,会导致易受碱液腐蚀的 Mn 及 AlNi_3 第二相在晶界附近偏析,使合金电极的循环稳定性明显降低;当合金 A 侧的 Mm 过剂量($x > 1.0$)时,则会导致 LaNi_5 等富 La 相的稳定性有所降低(图 2-16)。因此,在 AB_5 型混合稀土系合金的批量生产过程中,准确控制混合稀土金属的成分,使合金保持 A:B(原子比)=1:5 的正常化学计量比,对于提高合金的循环稳定性具有重要意义。此外,在含有 Ti 及 V 的 MmB_5 型合金中,也发现有 TiNi_3 或 V-Ni 第二相的生成及晶界偏析,加速了合金的吸氢粉化及腐蚀过程,使合金电极的循环稳定性降低。而在用 Zr 部分替代 La 或 Mm 的合金中,则发现晶界上有不吸氢的 ZrNi_3 第二相析出并具有抑制合金粉化及腐蚀的作用,使合金电极的循环稳定性得到改善,对合金进行快速凝固或适当的均匀退火处理是消除合金元素或有害第二相晶界偏析的有效途径。对含 Mo 的 LaNi_5 系多元合金的研究还表明,在晶界上析出的 MoCo_3 第二相具有良好的电催化活性,可使合金电极的高倍率放电性能得到改善。由此认为,发展由 CaCu_5 型主相和催化第二相组成的双相合金也是一种提高 AB_5 型合金综合性能的重要途径。对 $\text{Mm}(\text{NiCoAlMn})_5\text{M}_{0.09}$ 合金的研究也表明,当在上述合金中额外添加微量元素 M 为 Zr、W、Ta、Mo 及 B 等时,由于添加元素均不能固溶于合金的 CaCu_5 型主相内,从而分别生成不同的第二相在晶界析出,并使合金的高倍率放电性能得到不同程度的改善。其中,以添加 B、Mo 及 W 的合金(晶界析出相分别为 MmCo_4B 、 Mo-Ni-Co 及 W)效果最为显著。从现有的研究来看,晶界析出物(第二相)良好的电催化活性在改善合金电极的活化及高倍率放电性能方面确有一定的效果,但有关合金中第二相与主相的最佳比例及其在合金制备过程中的控制等问题尚有待进一步研究。

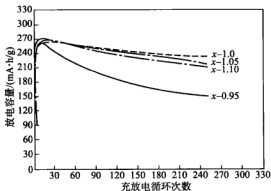


图 2-16 $\text{Mm}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_4\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 合金的循环稳定性

2.2.2 AB₂ 型 Laves 相储氢电极合金

在 AB 二元合金中, ZrM_2 及 TiM_2 (M 代表 Mn、V、Cr) 等合金的化学式均为 AB_2 , 且因 A 原子和 B 原子的原子半径之比 (r_A/r_B) 为 1.225 而形成一种密堆排列的 Laves 相结构, 故称该类合金为 AB₂ 型 Laves 相合金。在合金中原子半径较大的 A 原子与原子半径较小的 B 原子相间排列, Laves 相的晶体结构具有很高的对称性及空间充填密度。Laves 相的结构有 C14 (MgZn 型, 六方晶)、C15 (MgCu 型, 正方晶) 及 C36 (MgNi 型, 六方晶) 三种类型 (图 2-17), 但 AB₂ 型储氢合金只涉及 C14 与 C15 型两种结构。由于原子排列紧密, C14 与 C15 型 Laves 相的原子间隙均由四面体构成, 包括由 1 个 A 原子和 3 个 B 原子组成的 A_1B_3 、由 2 个 A 原子和 2 个 B 原子组成的 A_2B_2 以及由 4 个 B 原子组成的 B_4 三种类型。研究表明, 在单位 AB₂ 晶体中, 包含有 17 个四面体间隙 (12 个 A_2B_2 、4 个 A_1B_3 及一个 B_4)。由于 Laves 相结构中可供氢原子占据的四面体间隙 (A_2B_2 及 A_1B_3) 较多, AB₂ 型 Laves 相合金具有储氢量大的特点。如 $ZrMn$ 和 $TiMn_2$ 的储氢量为 1.8% (质量分数), 其理论容量为 482 mA·h/g, 比已经实用化的 AB₅ 型混合系合金 (理论容量 348 mA·h/g) 提高了约 40%。

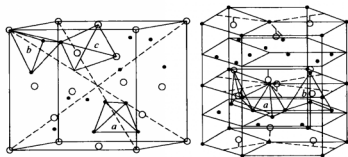


图 2-17 Laves 相储氢合金的结构示意图

由于 AB₂ 型合金比 AB₅ 型合金的储氢密度更高, 所以可使 Ni/MH 电池的能量密度进一步提高。因此, 在高容量储氢电极合金的研究开发中, AB₂ 型合金的研究受到广泛关注, 被看做是继 AB₅ 型合金之后第二代储氢负极材料。研究开发中的 AB₂ 型合金放电容量已可达 380~420 mA·h/g。但目前还存在初期活化比较困难, 高倍率放电性能较差及成本较高等不足之处, 有待于进一步改进与提高。从 AB₂ 型合金的产业化应用来看, 目前只有美国 Ovonic 公司独家用于 Ni/MH 电池的生产。

1. AB₂ 型 Laves 相储氢电极合金的基本特征

1) 合金成分的多组分特征

由于 ZrM_2 或 TiM_2 (M 代表 Mn、V、Cr) 等二元合金吸氢生成的氢化物均过于稳定 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的平衡氢压 $p_{H_2} < 10^{-4}$ MPa), 不能满足氢化物电极的工作要求 (10^{-2} MPa $< p_{H_2} < 10^{-1}$ MPa), 此外, Ni 是储氢电极合金中不可缺少的电催化元素。因此, 在研究开发 AB₂ 型 Laves 相储氢电极合金的过程中, 必须用 Ni 和其他元素部分替代 ZrM_2 或 TiM_2 合金 B 侧的 M 元素或用 Ti 等元素部分替代 ZrM_2 合金 A 侧的 Zr, 调整合金氢化物的平衡氢压及其他性质, 才能使合金具备良好的电极性能。在对大量三元或四元合金研究的基础上, 目前开发中的 AB₂ 型合金均已逐渐发展成为五组元的合金 (图 2-18)。研究表明, 除了合金元素替代之外, 改变合金 A、B 两侧的化学计量比 (原子比) 对于改善合金电极性能也有重要的作用。因此, 研究开发中的 AB₂ 型多元合

金含有标准化学计量比(AB_2)和超化学计量比(AB_{2+a})两种类型。此外,为便于区分,通常将合金 A 侧只含有 Zr 的 AB_2 型合金称为 Zr 系合金,将合金 A 侧同时含有 Zr 和 Ti 的合金称为 Zr-Ti 系合金。

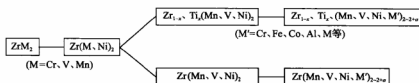


图 2-18 AB_2 型合金的多元合金化过程

研究表明,为使 AB_2 型合金具有较好的电极活性,合金中的 Ni 含量应保持在 40%(原子分数)左右。由于在 ZrM_2 (或 TiM_2)中添加 Ni 后使合金的晶胞体积减小,在增大合金氢化物平衡氢压的同时,也使合金的储氢量有所降低。因此,在进一步进行合金化时,为确保合金具有较高的储氢量,应优先选择能使合金晶胞体积增大的元素(如 Mn、V、Cr)对合金 B 侧进行部分替代。已经证实,含有 Mn 和 V 的含 Cr 合金具有较好的循环稳定性,但合金较难活化,放电容量也有所降低。此外,采用 Ti 对 ZrM_2 合金 A 侧的 Zr 进行适量替代时,可以降低合金氢化物的稳定性,使合金保持较高的放电容量。由于在多元合金中各种元素的作用机制比较复杂,至今尚缺乏实用的合金设计理论,对 AB_2 型合金成分的研究仍主要通过实验方法进行优化筛选。

2) 合金的多相结构特征

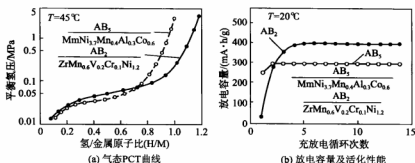
在 AB_2 型多元储氢合金中,通常均含有 C14 型和 C15 型两种 Laves 相。此外,一般还可能存在 Zr_7Ni_{10} 、 Zr_9Ni_{11} 以及固溶体等非 Laves 相。与 AB_5 型合金的单相 $CaCu_5$ 型结构相比,多相结构是 AB_2 型合金的重要特征。由于合金的相结构对电化学性能具有重要影响,研究并优化合金的相结构也是提高 AB_2 型合金电极性能的重要途径。

在 AB_2 型合金中,C14 与 C15 型 Laves 相都是合金的主要吸氢相。合金中两种 Laves 相的含量及比例因合金成分不同而异,合金 A 侧含 Ti 量较高的合金通常以 C14 型 Laves 相为主相,而含 Zr 量较高的合金则以 C15 型 Laves 相为主相。此外,合金 B 侧元素对两种 Laves 相的含量也有一定影响。研究表明,在不同的合金体系中,C15 型和 C14 型两种 Laves 相对合金的电极性能往往表现出不同的作用和影响。因此,必须针对具体的合金体系确定两种 Laves 相的合适比例,使合金具有较好的综合性能。

在 Zr 系 AB_2 型储氢合金中, Zr_7Ni_{10} 、 Zr_9Ni_{11} 及 $ZrNi$ 等非 Laves 相的含量与合金制备条件有关。已发现上述 Zr-Ni 型非 Laves 相可在一定程度上改善合金的活化及高倍率放电性能,但这些金属间化合物本身的电化学容量很低(如 Zr_7Ni_{10} 的放电容量仅为 $40\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),合金的放电容量将随非 Laves 相含量的增加而降低。

3) AB_2 型合金与 AB_5 型合金的吸放氢特性比较

图 2-19 对比了两种典型化学成分的 AB_2 型和 AB_5 型合金的气态 PCT 曲线和放电性能。可以看出, AB_2 型合金的气态可逆储氢量大于 AB_5 型合金,但 AB_2 型合金的 PCT 曲线较为倾斜。此外, AB_2 型合金的放电容量可比 AB_5 型合金提高 30% 左右,但 AB_2 型合金的活化性能明显不如 AB_5 型合金。研究表明,许多 AB_2 型合金通常需要 10 次以上循环才能活化。因此, AB_2 型合金通常必须经过表面改性处理,合金的活化性能才能满足实用化的要求。

图 2-19 AB_2 型和 AB_3 型合金的吸放氢性能比较

2. AB_2 型 Laves 相储氢电极合金的发展方向

经过近 10 年的研究开发,对 AB_2 型 Laves 相储氢电极合金的基础和应用研究已取得了长足的进展。作为一种新型的高容量储氢电极材料, AB_2 型合金的放电容量已达到 $380\sim 420\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (比现有 AB_3 型合金提高了约 30%),并开始在美国 Ovonic 公司 Ni/MH 电池生产中得到应用,显示出良好的发展应用前景。另一方面, AB_2 型合金目前还存在着初期活化比较困难、高倍率放电性能较差以及成本高等问题,还有待进一步研究改进。因此, AB_2 型合金至今在我国及日本等 Ni/MH 电池的主要生产国家尚未得到产业化应用, AB_2 型合金的进一步研究开发工作将着重体现如下几个方面。

1) 合金的表面状态与表面改性处理研究

与目前已经实用化的 AB_3 型合金相比, AB_2 型合金在初期活化及高倍率性能方面尚存在较大的差距。 AB_2 型合金表面的含 Ni 量偏低并为 Zr、Ti 的致密氧化膜所覆盖,是影响合金电极活化、导电性、交换电流密度以及氢的扩展过程的主要原因,必须进一步深入研究合金表面(包括合金与电解质界面)的组成与结构及其对合金电极性能的影响规律,在此基础上寻求更简便有效的合金表面改性处理方法,力求使 AB_2 型合金及高倍率放电性能达到(或超过)目前 AB_3 型合金水平。

2) 合金成分与结构的综合优化研究

针对 AB_2 型合金的多相结构特点,应进一步研究合金中 C14 和 C15 型 Laves 相以及各种非 Laves 相的成相规律以及其与合金成分的关系,并查明各种合金相的结构及丰度对合金电极性能的影响规律,使合金成分与相结构得到综合优化,并在合金制备过程中得到有效控制,稳定和进一步提高合金电极性能。

3) 合金的制备技术研究

对 Zr 系和含 Ti 量较低的 Ti-Zr 系 AB_2 型合金而言,因合金成分偏析而导致 Zr-Ni 型非 Laves 相的生成,是限制合金放电容量及循环稳定性进一步提高的重要原因。因此,进一步研究开发 AB_2 型合金的快速凝固及热处理等合金制备技术,在合金凝固过程中抑制 Zr-Ni 型非 Laves 相的生成,或通过扩散退火处理消除已析出的 Zr-Ni 相,可使合金具有单一的 Laves 相结构,从而进一步提高合金的放电容量及循环稳定性。

4) 降低合金的生产成本

由于 AB_2 型合金中 Zr 和 V 纯金属原材料的价格昂贵, AB_2 型合金的生产成本高于 AB_3 型合金。因此,应加强对低价 Zr 和 V 原材料的研究开发,降低合金生产成本,进一步提高合金的

性价比,以满足大规模产业化应用的要求。

2.2.3 其他新型大容量储氢合金电极材料

随着 Ni/MH 电池产业的迅速发展,迫切要求电池的能量密度不断提高。从电池的负极材料来看,由于目前 AB_2 型混合稀土系合金的放电容量 ($300 \sim 330 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) 已接近其理论极限 ($348 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 必须进一步研究开发具有更高容量的储氢电极合金, 才能满足 Ni/MH 电池的发展需求。除 AB_2 型合金外, 研究开发中的新型大容量储氢电极合金主要有 Mg-Ni 系非晶合金和 V 基固溶体型合金及 Ti 基合金等。

1. Mg-Ni 系非晶合金电极材料

以 Mg_2Ni 为代表的 Mg-Ni 合金具有储氢量大(理论容量近 $1000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)、资源丰富及价格低廉等突出优点, 其电化学应用的可能性问题一直受到广泛关注。鉴于常规冶金方法制备的非晶态 Mg_2Ni 吸氢生成的氢化物过于稳定(需在 250°C 左右才能放氢), 并存在反应动力学性能较差的问题, 不能满足 Ni/MH 电池负极材料的工作要求, 人们已对晶态和非晶态 Mg-Ni 系合金的制备方法及电化学吸放氢性能进行了大量的研究探索。国内采用置换扩散法及固相扩散法合成了晶态 Mg-Ni 系合金, 可使合金的动力学及热力学性能得到显著改善, 并具有一定的室温充放电能力。但上述合金的放电容量一般只有 $100 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右, 且循环寿命很短, 不能满足 Ni/MH 电池负极材料的应用要求。

国内采用机械合金化法制备的非晶态 Mg-Ni 系合金具有比表面积大和电化学活性高的特点, 可使 Mg-Ni 合金在室温下的充放电过程顺利实现。研究表明, 非晶态 $Mg_{50}Ni_{50}$ 系合金电极在第一次充放电循环即能完全活化, 放电容量可达 $500 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右。但非晶态 Mg-Ni 系二元合金电极存在容量衰退迅速的问题, 在循环稳定性方面不能满足 Ni/MH 电池的工作要求。进一步对非晶态 $Mg_{50}Ni_{50-x}M_x$ (M 代表 Co, Al, Si 等, $x=5 \sim 10$) 三元合金研究表明, 当采用 Co、Al 和 Si 等元素部分取代 $Mg_{50}Ni_{50}$ 中的 Ni 时, 三元合金的起始放电容量较 $Mg_{50}Ni_{50}$ 合金有所降低(约为 $210 \sim 320 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 但可使合金的抗腐蚀性能得到提高, 因而可以在较大程度上改善非晶合金的循环稳定性。从实用化的要求看, 合金电极的循环稳定性仍有待进一步提高。

Dou 等对非晶态 $Mg_2Ni_{1-x}Y_x$ 三元合金电极的研究发现, 采用元素 Y 部分替代 Mg_2Ni 中的 Ni 可在一定程度上改善合金电极的吸放氢性能。但该合金电极的最大放电容量只有 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 与合金的理论容量相去甚远。

近年来, 随着机械合金化制备技术的进步, 非晶态 Mg-Ni 系合金的放电容量得到进一步提高。如日本东芝公司对非晶态 Mg_2Ni 和 $Mg_{1.9}M_{0.1}Ni$ (M 代表 Al, Mn) 合金的研究发现, 当用 Al 或 Mn 部分替代 Mg_2Ni 中的 Mg 时, 可降低合金氢化物的稳定性, 提高合金的可逆吸放氢能力。在室温条件下, 非晶态 $Mg_{1.9}M_{0.1}Ni$ (M 代表 Al, Mn) 合金的放电容量可提高到 $690 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环稳定性也比二元合金有明显改善。但该合金仍存在循环容量衰退迅速的问题, 经 19 次充放电循环后, 合金的放电容量由 $690 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 降低到 $400 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (图 2-20)。

对非晶态 Mg_2Ni-Ni (质量比为 2:1) 合金的研究表明, 由于机械合金化使合金形成均一的非晶结构, 合金的比表面积及缺陷增多, 以及 Ni 的催化作用, 该合金的放电容量可进一步提高到 $870 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 但合金的循环稳定性很差, 经过 10 次充放电循环放电容量迅速降低为 $480 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

在合金的表面改性处理方面, 国外在非晶态 Mg_2Ni 合金表面上进行了化学镀 Ni 的研究, 可使合金的放电容量达到 $780 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环稳定性比不镀镍的合金有明显改善。此外对晶态和非晶态 Mg-Ni 系合金的表面改性处理研究表明, 经表面氟化处理后, 合金在比较温和的条件下

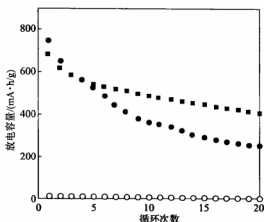


图 2-20 Mg-Ni 系合金电极的放电容量与循环次数的关系

○—晶态 Mg_2Ni ●—非晶态 Mg_2Ni ■—非晶态 $Mg_{1.9}Al_{0.1}Ni$

具有良好的吸放氢性能。用氟处理的合金的放电容量比用 HCl 处理的合金高 10%，并可使电极寿命延长 20% 左右。但总的来看，非晶态 Mg-Ni 系合金的室温充放电过程可以实现。目前，非晶态 Mg-Ni 系合金的放电容量已达到 500~800 mA·h/g，显示出诱人的应用开发前景。另一方面，非晶态 Mg-Ni 系合金目前仍存在循环稳定性差的问题，必须进一步研究改进，才能满足 Ni/MH 电池实用化的要求。研究表明，由于 Mg-Ni 系合金比较活泼，在碱性水溶液中容易氧化腐蚀，合金表面生成的非致密的 $Mg(OH)_2$ 不能阻止体相中活性物质进一步腐蚀，是导致 Mg-Ni 系合金电极循环容量衰减迅速的主要原因。因此，通过对合金的制备方法、多元合金元素替代及合金的表面改性处理等方面的研究，进一步提高合金的抗腐蚀性能，现已成为非晶态 Mg-Ni 系合金实用化的重要研究方向。由于非晶态 Mg-Ni 系合金具有容量高及价格低廉等突出优点，一旦循环稳定性取得突破，必将对未来的 Ni/MH 电池产业化产生重大影响。非晶态 Mg-Ni 系合金储氢电极的发展正受到国内外的广泛关注。

2. V 基固溶体型合金电极材料

V 及 V 基固溶体合金(V-Ti 及 V-Ti-Cr 等)吸氢时可生成 VH 及 VH_2 两种类型的氢化物。其中， VH_2 的储氢量高达 3.8% (质量分数)，理论容量达 1 018 mA·h/g，为 $LaNi_5H_6$ 的 3 倍左右。在接近室温条件下，尽管 VH 的平衡氢气压太低($p_{H_2} = 10^{-9}$ MPa)而使 VH-V 放氢反应难以利用，实际上可以利用的 VH_2 -VH 反应的放氢量只有 1.9% (质量分数)左右，但 V 基固溶体合金的上述可逆储氢量明显高于现有的非 AB_5 型或 AB_2 型合金。与 AB_5 型和 AB_2 型等合金利用金属间化合物吸氢的情况不同，由于 V 基储氢合金的吸氢相是 V 基固溶体，故称之为 V 基固溶体型合金。V 基固溶体型合金具有可逆储氢量大、氢在氢化物中的扩散速度比较快等优点，已在氢的存储、净化、压缩以及氢的同位素分离等领域较早得到应用。但由于 V 基固溶体本身在电极碱性溶液中没有电极活性，不具备可充放电的能力，一直未能在电化学体系中得到应用。

近年来，为了研究开发高容量的储氢电极合金，日本进一步研究了 V 基固溶体型合金的电极性能并取得了重要发展。研究表明通过在 V_3Ti 合金中添加适量非催化元素 Ni 并优化控制合金的相结构，利用在合金中形成的一种三维网状分布的第二相的导电和催化作用，可使以 V-Ti-Ni 为主要成分的 V 基固溶体型合金具备良好的充放电能力。在所研究 V_3TiNi_x ($x = 0 \sim 0.75$) 合金中， $V_3TiNi_{0.56}$ 合金的放电容量可达 410 mA·h/g，但存在循环容量衰减较快的问题。

题。通过对 $V_3TiNi_{0.56}$ 合金进行热处理及进一步多元合金化研究,合金的循环稳定性及高倍率放电性能得到显著提高,从而使 V 基固溶体型合金发展成为一种新型的高容量储氢电极材料,显示出良好的应用开发前景。

3. 钛系 AB 型储氢合金电极材料

钛与镍可形成三种金属间化合物: Ti_2Ni 相、 $TiNi$ 相和 $TiNi_3$ 相。其中只有前两种才具有在间隙位置吸收大量氢的特征,吸氢后可分别形成 $Ti_2NiH_{2.5}$ 和 $TiNiH$ 。吸氢后 Ti_2Ni 和 $TiNi$ 氢化物的晶型未发生改变,但其晶胞体积分别膨胀 10% 和 17%。在碱液和室温条件下, $TiNi$ 储氢电极材料可完全可逆地充放电,且 $TiNi$ 合金抗粉化、抗氧化和电催化性能良好,但其理论化学储氢容量偏低,仅为 $250 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。 Ti_2Ni 由于可以形成多种氢化物相 ($Ti_2NiH_{0.5}$ 、 Ti_2NiH 、 Ti_2NiH_2 、 $Ti_2NiH_{2.5}$ 相),其电化学储氢难以完全可逆进行,仅有 40% 的氢可以参与电化学反应过程,且其抗粉化和抗氧化性能相对较差。将 $TiNi$ 和 Ti_2Ni 的混合粉末烧结制备的电极,其充放电容量提高到 $300 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,充放电效率接近 100%。这主要是在 $TiNi - Ti_2Ni$ 混合烧结电极中氢可以按移动式机制进行充放电,即 $TiNiH$ 相首先进行放电,由于在两相中浓度梯度的形成, $Ti_2NiH_{2.5}$ 相的氢通过固相扩散逐步转移到 $TiNi$ 相,并实现可逆放电。这种氢移动式机制为构建新型储氢复合材料提供了新的思路。

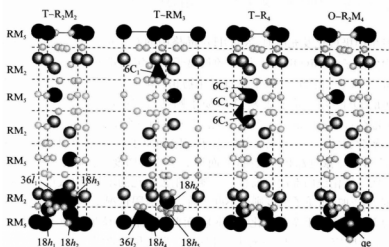
4. 钒基 BCC 固溶体储氢合金电极材料

钒基 BCC 固溶体储氢合金电极材料主要是指具有体心立方(BCC)结构的 V - Ti 基固溶体合金,其特点是室温下储氢量大。Tsukahara 研究发现, $Ti_{22}V_{66}Ni_{12}$ 合金的室温储氢容量达 3.2% (质量分数),其电化学 PCT 曲线得到的放电容量为 $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,但由于低平台压贡献的储氢容量难以在实际放电中实现化学脱氢,合金的电化学放电容量仅为 $420 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。钒基固溶体储氢合金在添加金属或金属部分替代后呈现多相结构。在 $TiV_3Ni_{0.56}$ 合金中,主相为钒基固溶体 BCC 结构,具有大量储氢功能,第二相 $TiNi$ 沿主晶相析出,第二相的三维网络结构可以增加电极的动力学性能。在 Hf 或 Zr 部分替代以及其他组元的钒基固溶体合金中,具有催化活性和微集流体功能的 C14 型 Laves 相合金作为第二相析出,可有效提高电极高倍率放电性能。适当调整 BCC 主相和 C14 型 Laves 相比比例,可改善合金的综合性能。但钒基固溶体储氢材料的缺点是 PCT 曲线相对倾斜,滞后效应大,低平衡压下残余氢量较大。在电化学储放氢中,由于 V 在电解液中的氧化/溶解一直难以克服,所以循环寿命欠佳,在密封 MH - Ni 电池中会表现得更加严重。另外,钒基固溶体储氢材料在成本上缺乏竞争优势。

5. AB_3 型储氢合金电极材料

AB_3 型合金结构有两种类型: $PuNi_3$ 型斜六面体结构和 $CeNi_3$ 型六面体结构。其中大部分 AB_3 型合金结构与 AB_5 型和 AB_2 型合金结构密切相关, AB_3 型合金结构含有广泛重叠排列结构,由 AB_5 型结构单元和 AB_2 型结构单元沿 c 轴 [001] 方向以不同方式堆砌而成。作为储氢合金电极材料,研究较多的主要是具有 $PuNi_3$ 型结构的多元含有金属镁的合金,如 $LaCaMgNi_9$ 和 $(LaMg)(NiCo)_3$ 合金,此类储氢合金的电化学容量在 $360 \sim 400 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,其结构如图 2-21。

日本三洋 MH - Ni 电池在 AB_3 型合金中加入约为 A 原子数量的 1/3 的 Mg 原子,得到了更容易吸附并释放氢的“超晶格合金”结晶结构。此“超晶格合金”的结构以 $PuNi_3$ 型结构为主。与原来使用的负极材料相比,该新材料储存氢原子可增加 25%,可以大幅度提高负极材料的电化学容量,从而使 AA 型 MH - Ni 电池的容量达到了 $2500 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,实现了在 AA 型 MH - Ni 电池中 10% 容量的提高。

图 2-21 PuNi_3 型晶体结构及晶格间隙位置示意图

2.3 镍正极材料

在 100 余年的发展历程中,镍正极被广泛地应用于各种碱性二次电池中,如 Cd/Ni 电池、 Zn/Ni 电池以及 MH/Ni 电池等。在长期的研究和应用过程中,镍电极的结构和性能等方面大致经历了三个发展阶段,即极板盒式电极、烧结式电极和非烧结式电极。根据镍极板导电载体的生产工艺及活性物质载入方式的差异,可进行如图 2-22 所示的分类。

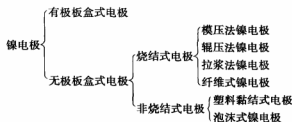
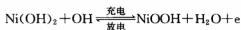


图 2-22 镍电极的分类示意图

2.3.1 氢氧化镍电极的充放电机制

氢氧化镍电极在充放电过程中的电极反应通常表示为:



$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在制备和充放电过程中,存在部分没有被完全还原的 Ni^{3+} ,以及部分按化学计量过量的 O^{2-} ,即在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中一定数量的 OH^- 被 O^{2-} 所代替,并且相同数量的 Ni^{2+} 被 Ni^{3+} 所代替。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中的 Ni^{3+} 相对于 Ni^{2+} 少一个电子,称为电子缺陷。晶格中的 O^{2-} 相当于 OH^- 少一个质子,称为质子缺陷。在电极的充放电过程中,电极和溶液界面发生的氧化还

原反应是通过半导体晶格中的电子缺陷和质子缺陷的转移来实现的,其导电性取决于电子缺陷的运动和浓度。

当镍电极发生阳极极化及充电时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中的 O^{2-} 和溶液中的质子在两相界面构成双电层。溶液中的质子和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中的负离子 O^{2-} 定向排列,起着决定电极电位的作用。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 通过电子和空穴导电,即电子通过氧化物相($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$)向导电骨架和外电路转移,电极表面晶格中的 OH^- 失去质子成为 O^{2-} ,质子则越过双电层的电场进入溶液,与溶液中的 OH^- 合成水,于是在固相中增加了一个质子缺陷(O^{2-})和一个电子缺陷(Ni^{3+})。由于阳极极化,双电层表面靠氢氧化镍的一侧,形成了新的电子缺陷和质子缺陷,使得表面层中的质子浓度降低,而氢氧化物内部质子浓度却相对较高,从而形成了浓度梯度。在此浓度梯度的作用下,质子根据 Fick 定律,从氢氧化镍内部向表面扩散。随着阳极极化的增加,电极电位会持续升高,电极表面的 Ni^{3+} 会持续增加,而质子浓度则会不断下降。在极限情况下,电极表面的质子浓度为零,氢氧化物表面的 NiOOH 几乎全部转化为 NiO_2 ,而此时电极电位足以使溶液中的 OH^- 发生氧化反应,即发生析氧反应。镍电极在充电过程中有两个重要的特性:一是在电极表面形成的 NiO_2 分子只是掺杂在 NiOOH 的晶格中,并没有形成单独的结构;二是当镍电极析出氧气时,电极内部仍有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 存在,并没有完全被氧化。

镍电极的阴极极化过程(即放电过程)与阳极极化过程恰好相反,从外电路来的电子与固相中的 Ni^{3+} 相结合生成 Ni^{2+} ,质子从溶液越过界面双电层进入镍电极的表面层,与表面层中的 O^{2-} 结合,即在固相中减少了一个质子缺陷(O^{2-})和一个电子缺陷(Ni^{3+}),而在溶液中增加了一个 OH^- 。在此过程中,质子在固相中的扩散仍是整个过程的控制步骤。由于较慢的质子扩散小于阴极反应速度,因此为了保持阴极反应速度,电极电势需不断下降;而且随着阴极极化的进行,固相表面层中 O^{2-} 的浓度不断减小, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的量不断增加。由于质子从电极表面向电极内部扩散速度的限制,因此当电极电势降至终止电压时,镍电极内部尚有未放完电的 NiOOH 。另外, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是低导电性的 p 型半导体,因此在镍电极表面层中生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 对电极内部 NiOOH 的放电反应也造成了一种阻碍,从而影响了放电效率。这是镍电极在放电过程中的重要特性。

由以上镍电极的电化学充放电机理可知,在充放电的过程中质子在固相中扩散是控制步骤,因此要提高镍电极的电化学性能以及活性物质的利用率,就必须设法提高固相质子的扩散速度。

2.3.2 氢氧化镍在充放电过程中的晶型转换

在氢氧化镍电极的充放电过程中,并不是简单的放电产物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和充电产物 NiOOH 之间的电子的得失。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 有 α 型和 β 型两种晶型结构, NiOOH 具有 γ 型和 β 型两种晶型结构。因此在氢氧化镍电极的充放电过程中,各晶型活性物质之间的转化很复杂,如图 2-23 所示。

2.3.3 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料的基本性质与制备方法

1. 基本性质

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是涂覆式 Ni/MH 电池正极使用的活性物质。电极充电时 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转变成 NiOOH , Ni^{2+} 被氧化成 Ni^{3+} ;放电时 NiOOH 逆变成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni^{3+} 还原成 Ni^{2+} 。电极的充电反应式为

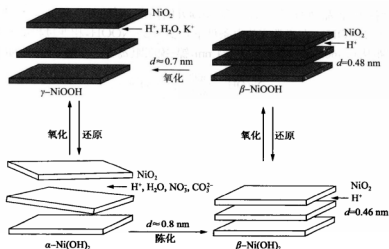
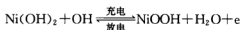


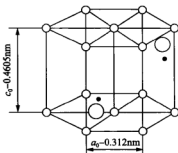
图 2-23 氢氧化镍在充放电过程中的晶型转换



按反应式, Ni(OH)_2 充电过程中 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 相互转变产生的理论放电容量约为 $289 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。由于电化学反应不充分或过充、过放, Ni(OH)_2 的实际容量常与理论值有一定的差异。在充放电过程中, 也经常出现非化学计量现象。

近年来, Ni(OH)_2 正极材料的密度有显著提高, 与原有的无规则形状的低密度 Ni(OH)_2 相比, 高密度球形 Ni(OH)_2 因能提高电极单位体积的填充量 ($>20\%$) 和放电容量, 且有良好的充填流动性, 是 Ni/MH 电池生产中广泛应用的正极材料。虽然目前还没有统一的高密度定义范围, 但一般认为松装密度大于 1.5 g/mL 、振实密度大于 2.0 g/mL 的球形为高密度球形 Ni(OH)_2 。

Ni(OH)_2 存在 α 、 β 两种晶型, NiOOH 存在 β 、 γ 两种晶型。目前生产 Ni/MH 电池使用的 Ni(OH)_2 均为 β 晶型。研究表明, 结晶完好的 β - Ni(OH)_2 由层状结构的六方单元晶胞 (图 2-24) 所组成, 每个晶胞中含有一个镍原子、两个氧原子和两个氢原子。两个镍原子之间的距离 $a_0 = 0.312 \text{ nm}$, 两个 NiO_2 层之间的距离 $c_0 = 0.4605 \text{ nm}$ 。 NiO_2 层中 Ni^{2+} 与占据的八面体间隙可能成为空穴, 也可能被其他金属离子如 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 等填充而形成 Ni^{2+} 晶格缺陷。 NiO_2 层间的八面体间隙可能填充有 H_2O 、 CO_3 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 和 Na^+ 等。

图 2-24 β - Ni(OH)_2 单元晶胞

在充放电过程中,各晶型的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 存在一定的对应转变关系,如图 2-25 所示。研究表明, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在正常充放电条件下转变为 $\beta\text{-NiOOH}$,相变过程中产生质子 H^+ 的转移, NiO_2 层间距从 0.460 5 nm 膨胀至 0.484 nm,镍-镍间距 a_0 从 0.312 6 nm 收缩至 0.281 nm。

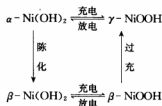


图 2-25 各晶型的转变

由于 a_0 收缩,导致 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 转变为 $\beta\text{-NiOOH}$ 后,体积缩小 15%。但在过充电条件下, $\beta\text{-NiOOH}$ 将转变为 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。此时 Ni 的价态从 2.90 升至 3.67, c_0 膨胀至 0.69 nm, a_0 膨胀至 0.282 nm。由于 a_0 和 c_0 增加,导致 $\beta\text{-NiOOH}$ 转变为 $\gamma\text{-NiOOH}$ 后,体积膨胀 44%。生成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 时的体积膨胀会造成电极开裂、掉粉,影响电池容量循环寿命。由于 $\gamma\text{-NiOOH}$ 在电极放电过程中不能逆变为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,使电极中活性物质的实际存量减少,导致电极容量下降甚至失效。 $\gamma\text{-NiOOH}$ 放电后将转变成 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$,此时 c_0 膨胀至 0.76 nm~0.85 nm, a_0 膨胀至 0.302 nm。 $\gamma\text{-NiOOH}$ 转变为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 后,体积膨胀了 39%。由于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 极不稳定,在碱液中很快就转变为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 各晶型的密度、氧化态和晶胞参数等均有差异,如表 2-3 所示。

表 2-3 不同晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化态、最高密度和晶胞参数

晶型	Ni 的平均氧化态	密度/(g/mL)	a_0 /nm	c_0 /nm
$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	+2.25	2.82	0.302	0.76~0.85
$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$	-2.25	3.97	0.312 6	0.460 5
$\beta\text{-NiOOH}$	+2.90	4.68	0.281	0.486
$\gamma\text{-NiOOH}$	+3.67	3.79	0.282	0.69

较小晶粒的氢氧化镍其电化学活性、活性物质利用率和循环性能较好,因为对于较小的晶粒来说,其质子固相扩散较有利,可以减小充放电时晶体中的质子浓差极化,而且与电解质的接触面积增加,因此可以提高活性物质的利用率。但若晶粒太小,比表面积太大,则密度会降低,从而影响氢氧化镍的振实密度。因此要求样品的粒度适中且粒径分布合理,使较小的晶粒能填充到大颗粒的间隙中,较佳的情况是氢氧化镍的粒度在 3~25 μm 呈正态分布,中位值在 8~11 μm 。

2. 制备方法

用于电池材料的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 制备方法主要有三种,即化学沉淀晶体生长法、镍粉高压催化氧化法及金属镍电解沉淀法。其中化学沉淀晶体生长法制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 综合性能相对较好,已得到广泛应用。

1) 化学沉淀晶体生长法

此方法即在严格控制反应物质浓度、pH 值、反应时间、搅拌速度等条件下,使镍盐溶液和碱溶液直接反应生成微晶晶核,晶核在特定的工艺条件下生长成球形颗粒。目前国际上普遍以硫酸镍、氢氧化钠、氨水和少量添加剂为原料进行生产。化学反应是在特定结构的反应釜中进行

的,主要通过调节反应温度、pH 值、加料量、添加剂、进料速度和搅拌强度等工艺参数来控制晶核产生量、微晶晶粒尺寸、晶粒堆垛方式、晶体生长速度和晶体内部缺陷等晶体生长条件,使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子长成一定尺寸后流出釜体。出釜体产品经混料、表面处理、洗涤、干燥、筛分、检测和包装后,供电池厂家使用。

2) 镍粉高压催化氧化法

采用镍粉为基本原料,在催化剂的作用下利用 O_2 和水将金属镍粉氧化成氢氧化镍,一般采用的催化剂是硝酸、硫酸等。该方法制得的氢氧化镍纯度较高, Ni 的转化率较高, 可达到 99.99%, 而且工业污染小。缺点主要是合成的样品球形较差, 未反应的 Ni 粉混在产品氢氧化镍中后会给分离造成困难, 而且此方法对设备要求高, 能耗较大。

3) 金属镍电解沉淀法

将金属镍作为阳极, 在外加电流的作用下, 镍被氧化成 Ni^{2+} , 阴极发生还原吸氢反应, 产生的 OH^- 与 Ni^{2+} 反应生成氢氧化镍沉淀。电解法根据电解液是否含水, 又分为水溶液法和非水溶液法。水溶液法是利用恒流阴极极化和恒电位阳极电沉淀法而得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 并吸附水嵌入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中。非水溶液法是以惰性电极(石墨、铂、银)为阴极, 醇作电解液, 铵盐和季铵盐作为支持电解质, 因此又称为醇盐电解法, 在电解液和整个电解过程中不能有水存在, 在外加电流作用下, 并在醇沸点温度下加热电解。此方法合成的氢氧化镍粒子形态好, 只是整个过程中设备需要密封, 严格控制无水条件, 因此成本较高。电解法可以实现零排放, 其显著的环境效益备受关注。

2.3.4 影响高密度球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电化学性能的因素

作为镍电池活性物质的氢氧化镍, 其本身的电化学性能较差, 在实际的充放电过程中还存在一些问题, 如放电容量不高、残余容量较大、电极膨胀、电极寿命较短等。影响电化学性能的因素主要有: 化学组成、粒径大小、粒径分布、密度、晶型、表面形态和组织结构等。

1. 化学组成的影响

镍含量、添加剂和杂质含量的高低对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能均有一定的影响。纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的镍含量为 63.3%, 因含水、添加剂和杂质, 可使镍含量降至 50%~62%。通常 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的放电容量随着镍含量的升高而增高。为了提高活性物质的利用率、电池的放电电压平台及其电压与电池总容量的比率, 以及提高电池的大电流充放电性能和循环寿命, 常采用共沉淀法, 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备过程中添加一定量的 Co、Zn 和 Cd 等添加剂。由于 Cd 对人体及环境有较大危害, 在 Ni/MH 电池中已不再使用。不同种类添加剂及其添加量会对微晶结构产生一定的影响。此外, 电池中的杂质主要为 Ca、Mg、Fe、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等, 它们对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的性能均有不同程度的负面影响。

2. 粒径及粒径分布的影响

由化学沉淀晶体生长法制备的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的粒径一般在 1~50 μm (扫描电镜法测定, 下同), 其中平均粒径在 5~12 μm 的使用频率最高。粒径大小及粒径分布主要影响 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的活性、比表面积、松装和振实密度。一般粒径小、比表面积大的颗粒活性就高。但粒径过小, 会降低松装和振实密度, 今后生产 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的粒径有细化的趋势。在 0.2C 和 1.0C 放电条件下, 平均粒径对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 利用率(测试容量与理论容量的百分比)的影响见图 2-26。

3. 表面状态的影响

在 1 000 倍扫描电镜下观察, 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 呈较光滑的表面状态, 而在 100 000 倍扫描电镜

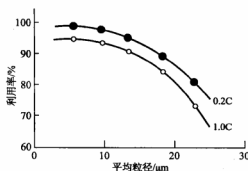


图 2-26 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的利用率与平均粒径的关系

下,则能观察到表面孔隙和针状结构(图 2-27)。一般表面光滑球形度好的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 振实密度高,流动性好,但活性差;而球形度低、表面粗糙、孔隙发达的产品振实密度相对较低,流动性差,但活性较高。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 不同的表面状态,会导致比表面积存在较大的差异,显著影响电化学性能。表 2-4 为氮吸附法(BET)测定 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比表面积与其放电容量之间的关系。可以看出,当 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 比表面积控制在 $7.8 \sim 17.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,可获得较高的放电容量。

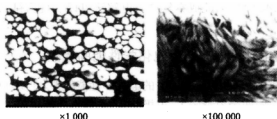


图 2-27 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒的 SEM 照片

表 2-4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比表面积与放电容量

性能 \ 样品	1	2	3	4	5	6	7	8
比表面积/ (m^2/g)	2.6	4.1	7.8	10.9	14.0	17.5	21.0	25.3
放电容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h/g})$	261	264	283	284	286	285	265	263

4. 微晶晶粒尺寸及缺陷的影响

化学组成和颗粒粒径分布相同的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电化学性能往往存在相当大的差异。根本原因是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体内部微晶晶粒尺寸和缺陷不同。在制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 过程中,不同的反应工艺、反应物后处理方法及添加剂的种类和添加量都会对组成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体的微晶晶粒大小、微晶晶粒排列状态产生影响。微晶晶粒大小和排列状态又会引起 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体内部缺陷、孔隙和表面形貌等的差异,最终影响 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电性能。

表 2-5 为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结晶度、层错率与电性能之间的关系。从表中可知,结晶度差、层错率高、微晶晶粒小、微晶排列无序的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,活化速度快,放电容量高,循环寿命长,其他电性能也较好。

表 2-5 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结晶度、层错率与电性能之间的关系

样品	{001} 晶面		{101} 晶面		层错率 /%	放电容量 /(mA·h/g)	IC 循环寿命 /次
	半高宽/ $^\circ$	晶粒大小/nm	半高宽/ $^\circ$	晶粒大小/nm			
1	0.451	17.9	0.425	19.6	3.0	245	233
2	0.687	11.7	0.785	10.7	9.4	261	280
3	0.697	11.5	0.932	9.0	11.8	280	>500

2.3.5 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料的研究动向

1. 新型添加剂的研究

对镍电极活性物质进行掺杂改性是改善和提高镍电极充电效率、能量密度、功率密度和循环寿命等方面性能的最有效方法。

镍电极添加剂的掺杂方式一般有三种：①物理掺杂方式(外掺)，即将活性物质 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与添加剂机械研磨均匀；②共沉淀方式(内掺)，即在氢氧化镍的制备过程中使添加剂阳离子与 Ni^{2+} 以氢氧化物的形式共同沉淀下来，形成固溶体；③表面沉积方式(包裹)，即将添加剂以薄膜的形式在氢氧化镍颗粒表面沉积下来。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是一种导电性不良的 p 型半导体，在正极的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子与粒子间以及粒子与泡沫镍基体之间存在着较大的接触电阻。由于电子的传递受到影响，在充放电过程中 Ni^{2+} 不能充分氧化，放电过程中 Ni^{3+} 不能还原物质，使其活性不能被充分利用，因而使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的容量难以提高。采用共沉淀法在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中掺入 Co、Zn、Mn 等后，虽然能改善晶体内部质子的传递状况，提高放电容量、电压平台和循环寿命，但不能解决 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子与粒子之间以及粒子与泡沫镍基体之间的导电性问题。为了提高镍电池的可逆性和活性物质利用率，人们通常会掺入适量的导电剂，如 Co、 CoO 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、Ni、石墨和碳纳米管等。但导电剂在粒子表面分布的均匀性的问题仍不易解决，为此已采用化学镀方法在表面镀覆一层 Co 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，使正极的性能得到进一步提高。研究表明，由于化学镀层均匀地包覆在粒子表面，并在充电时被不可逆氧化为高导电的 CoOOH ，因此 CoOOH 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面可起到微电流收集器的作用，改善 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与其他电极材料及与基体之间的导电性，从而可增大电极的放电深度，最终提高活性物质的利用率和放电容量。根据日本三洋公司 1998 年的年度报告，表面镀覆 2%~8% (质量分数) 的钴可显著改善 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的导电性，并可使电池容量提高约 10%。从试用情况看，还存在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的镀层不够牢固，经一定周期充放电循环后会出现表面镀层溶解和脱落的现象，对此还需进一步研究改进。

自发现 Co 元素对镍电极性能的较大改善作用后，Co 元素添加剂的研究在镍电极添加剂研究领域就占有了一席之地。关于 Co 及其化合物在氢氧化镍活性物质中的最佳掺杂方式和最合适的掺杂量，不同的研究者有着不同的结论。但普遍认为，过多 Co 元素导电剂的添加只会导致镍电极性能的下降。

日本和德国正在开发锰、钛和铝等新型添加剂。采用共沉淀法将添加物沉积在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的某一晶面上(如{101}晶面)，可提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体内部的生长缺陷和变形缺陷，提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的放电容量和改善其他电化学性能。

2. 镍电极高温性能的改善

镍氢电池的电容容量是按照正极容量限制的原则，即负极容量超过正极容量，这样在充电的末

期,正极产生的氧气可以在负极被还原成水和氢氧根离子,从而减轻了电池的内部压力。但正极析氧速度增加时,氧气会加速对负极储氢合金的氧化,使其失去储氢能力,并降低其对氧气复合反应的催化作用,导致电池内压剧升和电池性能恶化。作为电动汽车和混合电动汽车的电池,镍氢电池一般在高于 40℃ 的环境下工作,因此改善高温下电池的充电效率和抑制氧气的析出成为一个重要的研究方向。

当镍电极在常温下充电时,充电曲线明显分为两个平台,分别对应氧化反应和析氧反应。当温度升高时,由于析氧反应的过电位会降低,而且在温度、压力、电解液浓度等各项影响因素中,温度对析氧反应的电极电位的影响最大,因此析氧反应过电位的降低幅度超过了氧化反应。在环境温度升高后,更多的电量用于氧气的析出反应,因此充电效率大大降低,放电比容量也随之减小。

目前的研究发现,除了加强对镍氢电池热处理系统的优化设计之外,优化电解液成分和优化正极活性物质组成这两种方法也可有效地提高析氧过电位,从而提高镍电极的高温充电效率并抑制氧气的析出。

电解液组分的优化主要是指在电解液中添加适量的 LiOH,它可以明显地改善镍氢电池的高温充电效率。因为:①在充放电过程中, Li^+ 可以逐渐嵌入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶格中,进而增大氢氧化镍在充电时的缺陷和质子的扩散速度;② Li^+ 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶格中的存在可以改善晶粒度,并消除 Fe^{3+} 等杂质的影响;③吸附在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面,阻止颗粒长大团聚,提高电极活性物质利用率;④ Li^+ 被吸附在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 上,也可增大析氧反应的极化,从而提高高温充电效率,抑制氧气析出,使镍电极在高温下更稳定。此外,在电解液中添加适当比例的 NaOH 和 LiOH 的复合添加剂,组合 K-Na-Li 三元电解液也是改善镍电极高温性能的有效途径。

优化正极活性物质的组成,即添加合适的正极添加剂也是提高充电效率的有效方法。此方面的添加剂研究较多的有 Co、Ca、Ba 以及稀土等元素的化合物。

总之,改善 MH/Ni 电池正极高温性能的根本途径就是降低氧化电位或提高析氧过电位,从而增加氧化电位和析氧电位之间的差值,使得更多的电量用于充电反应,最终提高充电效率,抑制氧气析出。

2.4 Ni/MH 电池材料的再生利用

从环境保护和资源的有效利用两个方面考虑,对已失效的各种废旧电池进行回收及再生利用的问题一直受到人们的高度重视。就二次电池而言,为严格控制 Pb 和 Cd 等有毒重金属元素对环境的污染,欧美及日本等发达国家已先后建立了有关废旧铅酸电池及 Ni/Cd 电池的回收管制法规,并研究开发了废旧电池材料的再生利用技术,从而在实现环境保护目标的同时也回收了各种有价值的金属,取得了良好的经济效益和社会效益。

随着 Ni/MH 高容量新型二次电池在无线通信、便携式计算机、电动工具以及电动汽车等应用领域的进一步普及,在电池生产及使用量迅速增长的同时,人们也面临着大量废旧 Ni/MH 电池的处理问题,从环境保护角度看,尽管不含有 Pb 和 Cd 的 Ni/MH 电池已较原有的铅酸电池和 Ni/Cd 电池清洁和安全,但随着国际社会对环境保护的要求不断提高,对于废弃物中有可能危及生态环境的 Ni、Cr、V 等元素的限制将会越来越严格,废旧 Ni/MH 电池仍将被看做是一种对环境有害的废弃物,按照美国国家环境保护局关于废弃物中有害元素的溶出量测试及控制标准,虽然目前对于 Ni/MH 电池中 Ni 的溶出量(约为 320~590 mg/L)尚未明确限制,但美国加利福尼亚州已要求限制废弃物中 Ni 的溶出量不超过 20 mg/L,欧洲国家则限制 Ni 的最大溶出量为 2

mg/L, 废旧 Ni/MH 电池仍需要通过回收及再生处理才能满足更高的环保要求。另一方面, 回收利用 Ni/MH 电池中含有的大量 Ni、Co 及稀土等有价值金属, 对于金属资源的有效利用及进一步降低电池的生产成本均有重要价值。因此, 近年来美国及日本等国均将废旧 Ni/MH 电池的再生利用作为重要的技术课题进行研究, 力求适应 Ni/MH 电池产业进一步发展的需要。

2.4.1 Ni/MH 电池的生产和回收概况

我国是电池生产和消费的大国, 2003 年的产量已经接近世界电池总产量的一半, 2001、2002、2003 年国内市场消耗的小型二次电池分别为 10.5 亿只、11.8 亿只和 13.31 亿只。按其平均使用寿命 3 年计, 2001—2003 年投入使用的 35.61 亿只二次电池到 2006 年底全部报废。根据市场调查, 镍氢电池平均每只重 25 g, 则 35.61 亿只废电池的重量约 8.9×10^4 吨, 其中含镍 14 100 吨、钴 2 160 吨。按 2007 年英国伦敦金属交易所市场平均价格(镍 190 000 元/吨、钴 340 000 元/吨)计算, 其价值约 34 亿元。目前国内电池产量仍有 20% 以上的年增长率, 每年废旧的二次电池中所含的有色金属价值在 12 亿元以上, 在相应的世界金属资源总量中占有相当重要的位置。

但由于废旧电池回收技术、工艺的不成熟, 以及相关政策的不完善, 大量废旧电池的回收率极低, 不仅废旧二次电池没有实现资源化, 还给环境带来很大的隐患。我国东南沿海每年仅投入海中的渔用废旧电池就有数百万节。电池中重金属元素外泄将造成污染, 深埋废旧电池又将耗费巨大费用。回收镍氢电池不仅能对金属资源实现有效利用, 而且还能降低生产成本, 减少日益恶化的环境问题。因此废旧电池的回收问题已经迫切需要提上社会发展日程。

2.4.2 Ni/MH 电池材料的再生利用技术

通常认为, 由于 Ni/MH 电池的结构及正极材料的基本组成与 Ni/Cd 电池相近, 现有处理废旧 Ni/Cd 电池的火法冶金或湿法冶金方法原则上也可用于处理废旧 Ni/MH 电池。但是与 Ni/Cd 电池中成分比较单一的负极材料(CdO)相比, 由于 Ni/MH 电池的储氢合金负极材料通常含有五种以上合金元素, 合金元素的种类还因电池所用的合金类型(AB_5 型或 AB_2 型)不同而异, 因此对废旧 Ni/MH 电池的再生处理必须进一步研究分离及回收储氢合金中各种有价值金属的问题。根据 Ni/MH 电池材料中有价金属种类较多的特点, 并考虑到废旧电池材料再生冶金技术的可行性及经济性, 现已针对不同的回收目标、电池所用储氢合金的类型以及大型动力电池的结构特点等研究提出了若干利用废旧 Ni/MH 电池材料的处理方法, 并正在进行试验研究及技术、经济评价。现简要介绍其中三种比较典型的再生冶金处理流程。

1. 火法冶金处理流程

图 2-28 是一种以获得 Ni-Fe 合金为回收目标的火法冶金处理流程示意图。废旧 Ni/MH 电池先经机械破碎解体, 再经洗涤(去除 KOH 电解液)、干燥并分选出电池隔膜等有机废弃物后, 将其余的电池材料在电炉中进行还原熔炼, 即获得含 Ni 50%~55%(质量分数), 含 Fe 30%~35%(质量分数)并含有部分

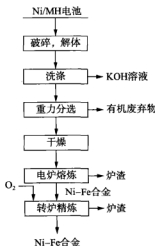


图 2-28 处理废旧 Ni/MH 电池的火法冶金再生流程

其他合金的 Ni-Fe 合金。考虑到回收所得到的 Ni-Fe 合金主要用于合金铸铁生产中的合金元素添加剂、Ni 基合金或合金钢生产的原材料,因此,根据不同应用目标对 Ni-Fe 合金成分的要求,还可进一步将上述 Ni-Fe 合金通过氧气转炉进行精炼,使合金中的 Re、Mn、Al 或 Ti、Zr、Cr、V 等元素选择氧化后转入炉渣;或根据用户要求,在精炼后期再额外添加某些合金元素,最后获得合乎用户要求的 Ni-Fe 合金产品。火法冶金流程具有处理过程比较简单、对处理的储氢合金类型没有限制以及可部分利用现有处理废旧 Ni/Cd 电池的生产设备等优点,但会使所得的 Ni-Fe 合金经济价值降低。

2. 湿法冶金处理流程

图 2-29 是一种以分离、回收多种金属为目标的湿法冶金处理流程示意图。处理过程主要包括物理分选、酸浸出、沉淀分离及 NiCo 的电解沉淀等工序。

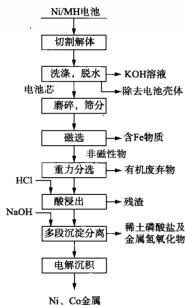


图 2-29 处理废旧 Ni/MH 电池的湿法冶金再生流程

在物理分选阶段,先将废旧 Ni/MN 电池切割解体、洗涤并分离出电池壳体,随后将电池芯磨碎、筛分,并进行磁选和重力分选,使其中的含 Fe 物质及有机废弃物与电池活性物质分离。然后将物理分选所得的电池活性物质用盐酸(或硫酸等)进行浸出处理,使活性物质中的各种有价金属溶解进入浸出液中。随后在浸出液中添加 NaOH 以外的其他元素分别以氢氧化物或磷酸盐等形式沉淀析出与溶液分离。然后采用电解质沉淀的方法从上述溶液中获得 Ni 和 Co 的金属产品。

在湿法冶金处理流程中,电池活性物质的酸浸出工艺及随后的元素分离方法因所处理电池用的储氢合金类型的不同而异。美国矿业局盐湖研究中心对使用 AB_5 型和 AB_2 型合金的 AA 型 Ni/MN 电池的处理研究表明,在采用盐酸浸出时,两种电池活性物质中有价金属的综合浸出效果均优于采用硫酸或硝酸溶液的浸出过程。对使用 AB_5 型合金的电池,用 4 mol/L HCl 溶液在室温下浸出 2 h 后,可使活性中的 Co 全部浸出,La 和 Ce 的浸出率均可达 92%~93%,Ni 的浸出率为 73.6%;而对使用 AB_2 型合金的电池,采用 6 mol/L HCl 溶液在 50 °C 浸 30 min 后,可

使活性物质中的 Zr、Ti、Co 全部浸出, Cr、Ni、V 的浸出率分别为 85.3%、65.1% 及 95.6%。通过对上述浸出残渣进行二次浸出, 还可使其中剩余的 Ni 等元素进一步回收。在随后的沉淀分离阶段, 处理含有 AB_3 型合金成分的浸出液时, 主要目的是使溶液中的稀土元素与 Ni、Co 分离。通过在浸出液中添加适量的 $NaOCl$ 或 H_3PO_4 并调节溶液的 pH 值, 使溶液约 95% (质量分数) 的 La、Ce 等稀土元素形成稀土氢氧化物或磷酸盐沉淀析出, 与溶液分离。在处理含有 AB_2 型合金成分的浸出液时, 主要目的在于使溶液中的 Zr、Ti、Cr、V 等元素与 Ni、Co 分离。研究发现, 即使在溶液中 $pH=11$ 的条件下, 仍有 35%~45% (质量分数) 的 Ni、Co 与其他元素一起生成复合氢氧化物沉淀析出, 分离效果不好。为此, 该中心还对浸出液进行了溶剂萃取分离的研究。采用 10% D2EHPA [二(2-乙基己基)磷酸]-煤油萃取剂与浸出液按 1:1 混合进行萃取时, 可使浸出液中 98% (质量分数) 的 Zr、96% (质量分数) 的 Ti 以及 55% (质量分数) 以上的 V 进入有机相而得到分离, 显示出较好的分离效果。

由于湿法冶金处理方法原则上可分离回收废旧 Ni/MN 电池材料中的各种有价值金属, 其发展应用前景比火法冶金方法更具吸引力。美国矿业局的研究认为, 随着溶剂萃取法和离子交换色层法等分离技术的应用及研究进一步发展, 湿法冶金处理方法可望成为一种回收利用废旧 Ni/MN 电池材料的重要途径。

3. 大型动力电池材料的冶金处理流程

图 2-30 是针对电动汽车用大型 Ni/MN 电池材料回收的一种冶金处理流程, 根据大型电池正、负极板等构件比较容易分离的结构特点, 废旧 Ni/MN 电池经解体、洗涤后, 先通过人工将电池壳体、正极、负极、隔膜等有机物以及其他金属构件分离, 然后再分别对不同类型的材料进行再

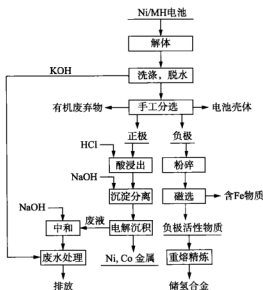


图 2-30 废旧大型 Ni/MN 电池的再生处理流程

生处理。对于电池的正极活性物质, 通过采用盐酸浸出、中和沉淀及电解沉淀的湿法冶金方法进行处理, 其中的 Ni、Co 等有价值金属得到回收。对于电池的负极活性物质, 则先经过机械粉体及磁选去除含 Fe 夹杂物后, 可通过重熔精炼的方法使储氢合金得到再生, 重新用于电池负极生产。

可以看出,由于上述流程将电池的正、负极活性物质分开进行处理,冶金过程中由于有价金属的分离回收工作明显简化,有利于提高废旧电池材料中有价金属的回收率并降低再生处理过程的成本。在1994—1996年,日本Ni/MN电池再生利用调查委员会已就上述处理流程涉及的关键技术及经济性进行了多次论证评估,确认上述流程在处理使用 AB_5 型合金的大型动力电池时具有经济、实用的优点。

综上所述,随着Ni/MN电池产业的迅猛发展,尽快研究开发废旧Ni/MN电池材料的再生利用技术具有重要的社会效益和经济效益。为建立经济而实用的电池材料再生处理技术,必须进一步研究改进现有的元素分离回收技术并降低处理过程的成本。此外,从便于回收利用电池材料的角度考虑,改进现有电池的结构也有重要意义。

思考题

- [1] 说明MH-Ni电池的工作原理及其充放电过程中的电极反应。
- [2] 叙述MH-Ni负极材料的主要特征。
- [3] 简述进一步提高 AB_5 型混合稀土储氢电极合金性能的重要途径。
- [4] 根据镍极板导电载体的生产工艺及活性物质载入方式的差异,如何将镍正极材料进行分类。
- [5] 说明氢氧化镍电极的充放电机制。
- [6] 影响高密度球形 $Ni(OH)_2$ 电化学性能的因素有哪些?
- [7] 简述Ni/MH电池材料的再生利用技术。

参考文献

- [1] 王占国,陈立泉,屠海令.中国材料工程大典-信息功能材料(下).北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 雷永泉.新能源材料.天津:天津大学出版社,2002.
- [3] 翟秀静,刘奎仁,韩庆.新能源技术.北京:化学工业出版社,2010.
- [4] 李景虹.先进电池材料.北京:化学工业出版社,2004.
- [5] 李建保,李敬锋.新能源材料及其应用技术.北京:清华大学出版社,2005.
- [6] 艾德生,高喆.新能源材料-基础与应用.北京:化学工业出版社,2010.

3

锂离子电池材料

本章内容提要

锂离子电池材料作为新兴的能源材料正处于蓬勃发展时期。本章介绍锂离子电池的原理、负极材料、正极材料、电解质、锂离子电池材料的最新制备方法,以及锂离子电池的生产和检测、充放电行为及其主要应用等。

3.1 概述

锂是自然界最轻的金属元素,具有较低的电极电位(-3.045 V vs. SHE)和高的理论比容量 $3860\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。因此,以锂为负极组成的电池具有电池电压高和能量密度大等特点。锂一次电池的研究始于 20 世纪 50 年代,70 年代进入实用化。由于其优异的性能,已广泛应用于军事和民用小型电器中,如导弹点火系统、潜艇、鱼雷、飞机、心脏起搏器、电子手表、计算器、数码相机等,部分替代了传统电池。已实用化的锂一次电池有 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}-\text{I}_2$ 、 $\text{Li}-\text{CuO}$ 、 $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ 、 $\text{Li}-(\text{CF}_3)_n$ 、 $\text{Li}-\text{SO}_2$ 、 $\text{Li}-\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 等。

锂二次电池的研究工作也同时展开,但锂二次电池使用金属锂作负极带来了许多问题。特别是在反复的充放电过程中,金属锂表面生长出锂枝晶,能刺透在正负极之间起电子绝缘作用的隔膜,最终触到正极,造成电池内部短路,引起安全问题。解决的方法主要是对电解液、隔膜改进,解决枝晶问题。这方面的工作一直在延续,但目前尚未取得关键性突破。另一方面,人们提出采用新的电极材料代替金属锂。

1980 年, M. Armand 提出了“摇椅式”二次锂电池的设想,即正负极材料采用可以储存和交换锂离子的层状化合物,充放电过程中锂离子在正负极之间穿梭,从一边“摇”到另一边,往复循环,相当于锂的浓差电池。随后 Murphy 和 Scrosat 等通过小型原理电池的研究证实了锂离子电池实现的可能性。他们采用的正极材料是 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 LiWO_2 , 负极材料是 TiS_2 、 WO_2 、 NbS_2 或 V_2O_5 , 电解液是 LiClO_4 和 PC(碳酸丙烯酯)。这些电池比容量很低,充放电速率较慢,但初步表明了“摇椅式”二次锂电池概念的可行性。在研究之初,负极为锂源。与此同时,在 20 世纪 80 年代初期, Goodenough 提出了 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 化合物, 这些材料均为层状化合物, 能够可逆地嵌入和脱出锂, 后来逐渐发展成为二次锂电池的正极材料。这类材料的发现改变了二次锂电池源为负极的思想。1987 年, Auburn 和 Barberio 研究了 $\text{MoO}_2(\text{WO}_2)|\text{LiPF}_6-\text{PC}|\text{LiCoO}_2$ 体系, 他们直接将含锂的正极材料如 LiCoO_2 和不含锂的插层化合物如 MoO_2 、 WO_2 组装为锂离子电池, 此类电池仍存在缺点, 就是锂离子在 MoO_2 、 WO_2 中的扩散很慢, 限制了该体系的放电速率, 而且容量也不高。

日本 SONY 公司通过对碳材料仔细的研究, 1990 年宣布成功开发出了以碳作为负极的二次锂电池, 于 1991 年 6 月投放市场。后来, 这种不含金属锂的二次锂电池被称为锂离子电池。

SONY 的电池负极材料为焦炭,正极材料为 LiCoO_2 , 锂盐溶于丙烯碳酸酯和乙烯碳酸酯混合溶剂作为电解液。1990 年, Dahn 等注意到, 锂离子在 PC 电解液体系中可以嵌入石墨, 但由于溶剂共嵌入而导致石墨结构破坏。而结晶度差的非石墨化炭(石油焦)对溶剂的影响太敏感。这些研究解释了 SONY 公司电池体系成功的原因。

相对于当时广泛使用的其他二次电池体系, SONY 公司报道的二次锂电池具有高电压、高容量、循环性好、自放电率低、对环境无污染等优点。因此一经推出, 立即激发了全球范围内研究和开发二次锂电池的热潮。目前, 人们还在不断研发新的电池材料, 改善设计和制造工艺, 提高其性能。以 18650 型锂离子电池为例, 1991 年 SONY 公司产品的容量为 $900 \text{ mA} \cdot \text{h}$, 目前已达到 $2550 \text{ mA} \cdot \text{h}$ 。

锂离子二次电池的发展过程见表 3-1。

表 3-1 锂离子二次电池的发展过程

时间	电池组成的发展			体系
	负极	正极	电解质	
1958 年			有机电解质	
1970 年	金属锂 锂合金	过渡金属硫化物(TiS_2 、 MoS_2) 过渡金属氧化物(V_2O_5 、 V_4O_{13}) 液体正极(SO_2)	液体有机电解质 固体无机电解质(LiN)	$\text{Li}/\text{LE}/\text{TiS}_2$ Li/SO_2
1980 年	Li 的嵌入物 (LiWO_2)	聚合物正极 FeS_2 正极 砷化物(NbSe_3) 放过电的正极(LiCoO_2 、 LiNiO_2)	聚合物电解质	$\text{Li}/\text{聚合物二次电池}$ $\text{Li}/\text{LE}/\text{MoS}_2$ $\text{Li}/\text{LE}/\text{NbSe}_3$ $\text{Li}/\text{LE}/\text{LiCoO}_2$
	Li 的碳化物 (LiC_{12} 、石墨)	锰的氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)	增塑的聚合物、电解质	$\text{Li}/\text{PE}/\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_4O_{13} $\text{Li}/\text{LE}/\text{MnO}_2$
1990 年	Li 的碳化物 (LiC_6 、石墨)	尖晶石氧化锰锂(LiMn_2O_4)		$\text{C}/\text{LE}/\text{LiCoO}_2$ $\text{C}/\text{LE}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$
1994 年	无定形碳			
1995 年		氧化镍锂	PVDF 凝胶电解质	凝胶型聚合物锂离子电池
1997 年	锡的氧化物	橄榄石形 LiFePO_4		
1998 年	新型合金		纳米复合电解质	
1999 年				凝胶型聚合物锂离子电池的商品化
2000 年	纳米氧化物电极			
2002 年				$\text{C}/\text{电解质}/\text{LiFePO}_4$

3.2 锂离子电池的工作原理

3.2.1 工作原理

锂离子电池的工作原理如图 3-1 所示。充电过程中,锂离子从正极材料中脱出,通过电解质扩散到负极,并嵌入负极晶格中,同时得到由外电路从正极流入的电子,放电过程则与之相反。正负极材料一般均为嵌入化合物(intercalation compound),在这些化合物的晶体结构中存在可供锂离子占据的空位。空位组成 1 维、2 维或 3 维的离子输运通道。例如, LiCoO_2 和石墨为具有 2 维通道的层状结构的典型嵌入化合物,分别以这两种材料为正负极活性材料组成锂离子电池,则充电时电极反应可表示为

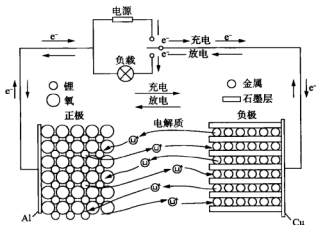
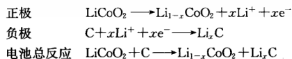


图 3-1 锂离子电池工作的原理示意图

3.2.2 特点

和目前常见的二次电池相比(表 3-2),锂离子电池具有以下优点。

- ① 工作电压高,达到 3.6 V,相当于 3 节 Ni - Cd 或 Ni - M_xH 电池;
- ② 能量密度高,目前锂离子电池质量比能量达到 180 W·h/kg,是镍镉电池(Ni - Cd)的四倍,镍氢电池(Ni - M_xH)的两倍;
- ③ 能量转换效率高,锂离子电池能量转换率达到 96%,而 Ni - M_xH 为 55%~65%,Ni - Cd 为 55%~75%;
- ④ 自放电率小,锂离子电池自放电率小于 2%/月;
- ⑤ 循环寿命长,SONY 公司 18650 型锂离子电池能循环 1 000 次,容量保持率达到 85%以上;
- ⑥ 具有高倍率充放电性,Saft 公司最近研制的高功率型锂离子电池的功率密度达到 4 000 W/kg;

- ⑦ 无任何记忆效应,可以随时充放电;
- ⑧ 不含重金属及有毒物质,无环境污染,是真正的绿色电源。

表 3-2 四种二次电池的基本性能比较

电池种类	工作电压/V	比能量/(W·h/kg)	比功率/(W/kg)	循环寿命/次	自放电率 $\times 10^2$ /月 ⁻¹
铅酸电池	2.0	30~50	150	150	30
镍镉电池	1.2	45~55	170	170	25
镍氢电池	1.2	70~80	250	250	20
锂离子电池	3.6	120~200	300~1 500	1 000	2

3.2.3 结构组成

锂离子电池的结构同镍氢电池等一样,一般包括以下部件:正极、负极、电解质、隔膜、正极引线、负极引线、中心端子、绝缘材料、安全阀、PTC(正温度控制端子)、电池壳。以圆柱形为例,锂离子电池的结构如图 3-2(a)所示,扣式电池的结构与圆柱形的相似。方形锂离子电池的结构如图 3-2(b)所示,聚合物锂离子电池的结构如图 3-2(c)所示。

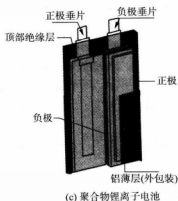
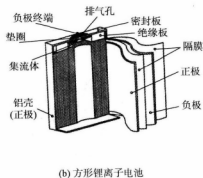
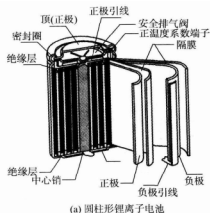


图 3-2 锂离子电池的几种结构

3.2.4 与电池相关的基本概念

- (1) 一次电池(primary battery) 只能进行一次放电的电池,不能进行充电而再利用。
- (2) 二次电池(secondary battery) 反复进行还能够充电、放电而多次使用的电池,也叫蓄电池或充电电池。
- (3) 标称电压(nominal voltage) 电池 0.2C 放电时全过程的平均电压。
- (4) 标称容量(nominal capacity) 电池 0.2C 放电时的放电容量。
- (5) 放电容量(discharge capacity) 电池放电时释放出来的电荷量,一般用时间与电流的乘积表示,例如 $A \cdot h$ 、 $mA \cdot h$ ($1 A \cdot h = 3600C$)。
- (6) 放电速率(discharge rate) 表示放电快慢的一种量度。所用的容量 1 h 放电完毕,称为 1 C 放电;5 h 放电完毕,则称为 C/5 放电。
- (7) 放电深度(depth of discharge) 表示放电程度的一种量度,为放电容量与总放电容量的百分比,略写成 DOD。
- (8) 残存容量(residual capacity) 电池残留的可再继续释放出来的容量。
- (9) 循环寿命(cycle life) 在一定条件下,将充电电池进行反复充放电,当容量等电池性能达到规定的要求以下时所能发生的充放电次数。
- (10) 容量密度(capacity density) 单位质量或单位体积所能释放出的电量,一般用 $mA \cdot h/L$ 或 $mA \cdot h/kg$ 表示。

3.3 锂离子电池负极材料

目前商业化的锂离子电池中使用的负极材料主要是石墨化的碳材料和少量的非石墨化的硬碳材料,其他的碳材料仍处于基础研究阶段,并未形成应用规模。作为锂离子电池负极材料要求具有以下性能。

- ① 锂离子在负极基体中的插入氧化还原电位尽可能低,接近金属锂的电位,从而使电池的输出电压高;
- ② 在基体中大量的锂能够发生可逆插入和脱插以得到高容量密度,即可逆的 x 值尽可能大;
- ③ 在整个插入/脱插过程中,锂的插入和脱插应可逆且主体结构没有或很少发生变化,这样可确保良好的循环性能;
- ④ 氧化还原电位随 x 的变化应该尽可能少,这样电池的电压不会发生显著变化,可保持平稳的充电和放电;
- ⑤ 插入化合物应有较好的电子电导率(σ_e)和离子电导率 σ_{Li^+} ,这样可以减少极化并能进行大电流充放电;
- ⑥ 主体材料具有良好的表面结构,能够与液体电解质形成良好的 SEI(solid electrolyte interface)膜;
- ⑦ 插入化合物在整个电压范围内具有良好的化学稳定性,在形成 SEI 膜后不与电解质等发生反应;
- ⑧ 锂离子在主体材料中有较大的扩散系数,便于快速充放电;
- ⑨ 从实用角度而言,主体材料应该便宜,对环境无污染。

锂离子电池负极材料经历了从金属锂到锂合金、碳材料、氧化物再回到纳米合金的演变过程,如表 3-3 所示。

表 3-3 锂离子电池负极材料的演变过程

负极材料	金属锂	锂合金	碳材料(石墨)	氧化物(如 SnO)	纳米合金(如纳米硅)
年份	1965	1971	1980	1995	2000
比容量/(mA·h/g)	3 400	790	372	700	2 000

3.3.1 金属锂负极材料

锂离子电池负极材料经历了曲折的过程。初期,负极材料是金属锂,它是比容量最高的负极材料。由于金属锂异常活泼,所以能与很多无机物和有机物反应。在锂电池中,锂电极与非水有机电解质容易反应,在表面形成一层钝化膜(固态电解质界面膜,SEI),使金属锂在电解质中稳定存在,这是锂电池得以商品化的基础。对于二次锂电池,在充电过程中,锂将重新回到负极,新沉积的锂的表面由于没有钝化膜保护,非常活泼,部分锂将与电解质反应并被反应产物包覆,与负极失去电接触,形成弥散态的锂。与此同时,充电时负极表面形成枝晶,造成电池软短路,使电池局部温度升高,熔化隔膜,软短路变成硬短路,电池被毁,甚至爆炸起火。

3.3.2 锂合金与合金类氧化物负极材料

为了解决二次锂电池采用金属锂作为负极时容易粉化并形成枝晶的问题,采用锂合金作为二次锂电池的负极以及后来在锂离子电池中采用能与锂发生合金化反应的材料一直得到广泛关注。

历史上对合金类负极的研究始于高温熔融盐体系的锂合金,研究体系包括 Li-Al、Li-Si、Li-Sn、Li-Sb、Li-Bi、Li-Pb、Li-Cd 以及 Li-Mg 等。研究发现,在有机电解液体系中,锂在常温下也可以与 Al、Si、Sn、Pb、In、Bi、Sb、Ag、Mg、Zn、Pt、Cd、Au、As、Ge 等发生电化学合金化反应。

对于合金类负极材料而言,最大的问题是深度嵌锂和脱锂引起的较大的体积膨胀与收缩。例如,锂在 Al、Sb 中达到最大浓度时体积膨胀百分比达到 100%,而在 Sn 与 Si 中高达 310%和 260%。这使得电极材料在反复的充放电过程中逐渐粉化并脱落,电池循环性变差。

为了解决合金材料的粉化问题,Huggins 提出将活性的 Li_xSi 合金均匀分散在非活性(所谓的非活性是指在一定的电位下不参与反应)的 Li_xSn 或 Li_xCd 中形成混合导体全固态复合体系;Shacklette 等提出将锂合金分散在导电聚合物中形成复合材料;Bensenhard 提出将小颗粒合金嵌入稳定的网络支撑体中。这些措施从一定程度上抑制了合金材料的粉化,但仍然没有达到使用化的要求。

自从摇椅式电池设计思想以及碳负极材料引入二次锂电池后,二次锂电池逐渐朝锂离子电池方向发展,这一转变标志着锂源负极的结束,负极材料不再需要含锂。虽然碳负极材料在 1990 年以后得到了更多的关注,由于可以不含金属锂,在材料设计和制备上有了更多的方案。其中几个方面的研究,对今后设计合金类负极材料起了关键性的作用。

1994 年底 Fuji 公司申请了通式为 $\text{M}^1\text{M}_2^2\text{M}_3^3$ 的负极材料的专利,其中 M^1 、 M^2 为 Si、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、As 和 Sb, M^3 为 O、S、Se、Te 等,并在 1997 年的《Science》上报告了其 ACTO(amorphous tin-based composite oxide)研究结果。这种玻璃态的物质具有 SnM_2O_3 (其中 M 为 B、P、Al 等玻璃化元素)的通式,可逆容量达到 550 mA·h/g,可以循环 300 次。在报道之初,人们对其

储锂机理并不了解,随后人们比较研究了 SnO 、 SnO_2 以及锡基氧化物玻璃的储锂机制。通过 XRD、Roman 光谱、循环伏安等研究,证明其储锂反应机理为:第一步放电时嵌入的锂首先与氧结合形成无定形的 Li_2O ,同时合金元素被还原出来;随后嵌入的锂接着与合金元素发生合金化反应;在以后的充放电过程中,只涉及锂与合金元素的合金化反应。通过高分辨透射电镜的研究发现,深度嵌锂后, Li-Sn 合金以纳米尺度均匀地弥散在无定形 Li_2O 形成的网络中。这样的微结构有两个好处:首先,合金的尺度在纳米级,单个晶粒的体积膨胀收缩幅度大大减小,而且纳米晶粒具有较高的塑性;其次,循环过程中,合金材料的体积变化可以通过无定形 Li_2O 得到缓冲。因此,相对于单纯的合金材料,其循环性大大提高。

由于合金类氧化物负极材料第一周存在较大的不可逆容量损失,因此没有在实际锂离子电池中得到应用,但是通过上述研究,人们逐渐认识到降低合金尺寸,提供缓冲介质,可能是解决合金体积变化的有效途径。

借鉴合金类氧化物的研究结果,人们设计了合金材料来解决合金的粉化问题。一类是研究双活性元素金属间化合物,如 SnSb 、 SnAg 、 AgSi 、 GaSb 、 AlSb 、 InSb 等。这类金属间化合物中,每一个元素都可以与 Li 发生合金化反应,但是发生在不同的电位,在嵌锂过程中,一个活性相形成后分散在另一个活性相中。还有一类是活性合金元素和非活性金属组成的金属间化合物,如 Sb_2Ti 、 Sb_2V 、 Sn_2Co 、 Sn_2Mn 、 Al_2Cu 、 Ge_2Fe 、 CuSn 、 Cu_2Sb 、 Cr_2Pb 、 SnFe 、 SnFeC 等。充放电过程中,活性相将分散在非活性相中,非活性相起到缓冲介质的作用,同时也可以增强导电性。但由于非活性物质的存在,比容量显著降低。这两类材料的循环性,相对于单一成分合金元素,都有不同程度的改善,但充放电效率并不高。

与此同时,杨军等采用电沉积的方法制备了超细(约 200nm)的 Sn 及 SnSb 、 SnAg 金属间化合物,结果发现其循环性得到了明显的改善;通过化学沉积的办法制备了尺寸为 300 nm 的 $\text{Sn}_{0.88}\text{Sb}$ 合金,循环 200 次可以保持 95% 的容量。李泓等发现,将纳米尺寸的硅(80nm)与炭黑混合后,材料的循环性得到了显著改善,可逆容量可以达到 1 700 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。这些研究表明,小尺寸材料对合金的循环性十分有利。

但是,对纳米合金的进一步研究发现,由于纳米材料具有较大的表面积,表面能较大,因而在电化学循环过程中存在严重的电化学团聚问题。纳米合金也存在着较大的首次容量损失、循环过程中容量逐渐衰减的问题,这主要由 5 个方面原因引起:表面氧化物、电解液的分解、锂被宿主材料捕获、杂质相的存在、活性颗粒在电化学循环过程中的团聚。

为了解决纳米合金的团聚问题,科研人员曾采用将纳米合金沉积在碳材料表面的方法,这显著改善了材料的循环性,但是材料每周的充放电效率仍然达不到 99% 以上。这是由于合金颗粒和电解液直接接触,每次充放电都会引起颗粒的膨胀收缩,导致表面的钝化膜无法稳定存在,在循环过程中不断破坏再生长,因此库仑效率不高。

在上述研究的基础上,人们逐渐认识到,对于合金类材料而言,为了提高充放电效率和循环性,必须采用特殊的结构设计。例如,用电化学性质稳定的碳材料把较小尺寸的合金元素包裹在内形成核壳结构,有望解决体积变化带来的许多问题,这方面的研究还在进行之中,从复合材料制备的角度看, Si 基材料最有可能获得突破。

3.3.3 石墨与石墨层间化合物

石墨化碳负极材料随原料不同而有很多种类,典型的为石墨化中间相碳微珠、天然石墨和石墨化碳纤维。

石墨为片层结构(图 3-3),层与层之间通过范德瓦尔斯力结合,层内原子间是共价键结合,石墨类的碳材料嵌锂时可形成不同“阶”的石墨层间化合物。阶(stage)的定义为相邻两个嵌入原子层之间所间隔的石墨层的个数,例如 1 阶的 $\text{Li}-\text{GIC}$ 意味着相邻两个 Li 嵌入层之间只有一个石墨层即 $\text{Li}-\text{C}-\text{Li}-\text{C}$ 结构(LiC_6)。在嵌锂达到 LiC_6 后,石墨层间距会从 $3.34 \times 10^{-10} \text{ m}$ 增加到 $3.7 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

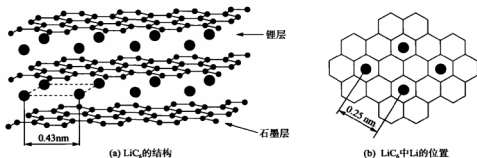


图 3-3 LiC_6 的结构示意图

图 3-4 (a) 为恒电流法将石墨进行电化学还原插入锂过程中电位与组成的变化,明显看到电压平台表明两面三刀相区的存在。图 3-4 (b) 为动电位法的结果,电流峰的出现也表明两相区域的存在。

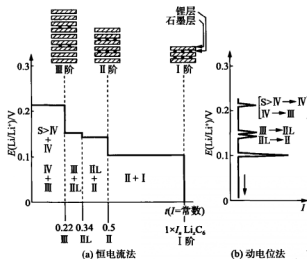
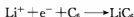


图 3-4 锂嵌入石墨的电位以及对应的不同阶的嵌入化合物

石墨层间化合物的研究开始于 1955 年, Herold 首先合成了石墨的插层化合物(graphite intercalation compounds, GIC), 后来 Guerard 与 Woo 等通过化学方法将锂插入石墨片层结构的层间, 形成了一系列的插层化合物, 如 LiC_{24} 、 LiC_{18} 、 LiC_{12} 、 LiC_6 等。1970 年, Dey 和 Sullivan 发现锂可以通过电化学方法在非水有机电解质溶液中嵌入石墨, 在 20 世纪 70 年代到 80 年代之间的初步研究发现, 可逆嵌锂的发生与碳的选择和电解质的组成有关。后来 Dahn 的研究表明, 电化学嵌锂到石墨中也可以逐渐形成一系列不同阶的插层化合物。对于石墨类负极材料而言,

其充放电机理就是形成石墨层间化合物,最多可以达到 LiC_6 ,因此这类材料的理论容量为 $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。表达式为



石墨的层与层以较弱的范德瓦尔斯力结合,在含有有机溶剂的电解质中,部分溶剂化的锂离子嵌入时会同时带入溶剂分子,造成溶剂共嵌入,使石墨片层结构逐渐被剥离,在 PC 作为溶剂的电解液体系中则特别明显。SONY 最早开发的负极材料为无序结构的针状,就是为了解决 PC 体系溶剂共嵌入问题。Dahn 研究发现乙烯碳酸酯(EC)的电解液与石墨的兼容性更好,表面可以形成稳定的钝化膜。这一发现促使石墨材料逐渐得到应用。

3.3.4 石墨化中间相碳微珠

在电池的实际应用中,较低的比表面积、较高的堆积密度有利于制备电池时在有限的空间内放入尽可能多的活性物质,并且降低由于较高的比表面积带来的负反应。因此球形材料具有显著的优势。

Yamada 在 1973 年报道了从中间相沥青制备的球形碳材料,这种材料被称为石墨化中间相碳微珠(mesophase carbon microbead, MCMB),图 3-5 为中间相微珠碳结构模型及其形成过程。1993 年,大阪煤气公司首先将 MCMB(中间相碳小球)用在了锂离子电池中。MCMB 的石墨化程度、表面粗糙度、材料的织构、孔隙率、堆积密度与合成工艺密切相关。这些物理性质对电化学性质又有着明显的影响。目前在锂离子电池中广泛使用的 MCMB 热处理温度在 $2800 \sim 3200^\circ\text{C}$,粒径在 $8 \sim 20 \mu\text{m}$,表面光滑,堆积密度为 $1.2 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 。材料的可逆容量可达到 $300 \sim 320 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,第一周充放电效率为 $90\% \sim 93\%$ 。

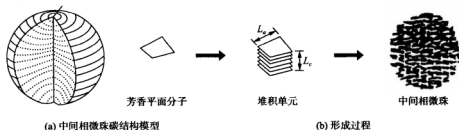


图 3-5 中间相微珠碳结构模型及其形成过程

3.3.5 热解碳负极材料

将各种碳的气相、液相、固相前驱体热处理得到的碳材料称为热解碳。在碳负极材料的研究过程中,人们对许多热解碳进行了研究。根据材料石墨化的难易程度,分为软碳和硬碳。软碳指热处理温度达到石墨化温度后,处理的材料具有较高的石墨化程度。硬碳指热处理温度达到石墨化温度时,材料仍然为无序结构。一般而言,软碳的前驱体中含有苯环结构,例如苯、甲苯、多并苯、沥青、煤焦油等。硬碳的前驱体多种多样,包括多种聚合物、树脂类、糖类以及天然植物,如竹子、棉线、树叶等。

无定形碳材料中没有长程有序的晶格结构,原子的排列只有短程序,介于石墨和金刚石结构之间, sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子共存,同时有大量的缺陷结构。但是软碳和硬碳在结构上存在着细微的差别。低温处理的软碳由于热处理温度低,存在着石墨微晶区域和大量的无序区。硬碳

材料中基本不存在 3~4 层以上的平行石墨片结构,主要为单层石墨片结构无序排列而成,材料中因此存在大量直径小于 1 mm 的微孔。

图 3-6 为三类典型碳材料的充放电曲线。图 3-6(a)即石墨材料的充放电曲线,随着锂的嵌入量不同,对应于不同的阶,电位曲线呈现不同的台阶。相对而言,石墨材料的电位曲线比较平坦。图 3-6(b)为软碳(低温热解碳)的典型充放电曲线,它的嵌锂过程可以分为两部分:一部分是石墨微晶嵌锂过程,锂离子插入片层间,形成插入化合物,为一高于 0 V 的充放电平台;另一部分和无定形区有关,这些区域含有较多的边缘碳原子,这些悬键和 H 元素相结合。锂原子脱出过程中显著地受到这些缺陷结构的影响,导致充电曲线严重滞后,电化学极化较大。图 3-6(c)为硬碳材料的典型充放电曲线,包括在乱层石墨结构中嵌锂的斜坡段与在微孔中嵌锂的低电位平台。

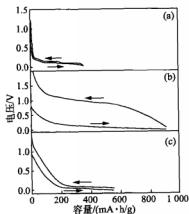


图 3-6 典型碳材料的充放电曲线

(a) 石墨; (b) 软碳; (c) 硬碳材料

这三类材料基本概括了目前所研究的碳负极材料的结构特点,上述充放电曲线也基本代表了这些材料的嵌锂特征。其中石墨类的可逆容量略低,但初始充放电效率高(>90%),且材料的堆积密度较高(>1.2 g/cm³,如 MCMB, CMS)。软碳和硬碳材料第一周的不可逆容量的损失都较大,效率较低(<85%),可逆容量一般在 400~1 000 mA·h/g。就上述三类材料而言,改性石墨类主要用在高能量密度锂电池中,硬碳类主要用在高功率锂离子电池中,软碳目前还没有得到应用。

3.3.6 过渡金属氧化物负极材料

1993 年 Idota 发现基于钒氧化物的材料在较低电位下能够嵌入 7 个 Li,容量能达到 800~900 mA·h/g。Tarascon 小组研究了无定形 RVO₄ (R=In, Cr, Fe, Al, Y) 的电化学性能,并提出 Li 可能与 O 形成 Li—O 键。在此基础上 Tarascon 小组又系统地研究了过渡金属氧化物 CoO、Co₃O₄、NiO、FeO、Cu₂O 以及 CuO 的电化学性能,发现这类材料的可逆容量可以达到 400~1 000 mA·h/g,并且循环性较好。通过 TEM(SAED)及 XANES 手段研究发现,可逆储锂机制为 $\text{Li} + \text{MO} \rightleftharpoons \text{M} + \text{Li}_2\text{O}$ 。这一研究开辟了寻找高容量负极材料的新途径。一般而言,体相 Li₂O 既不是电子导体,也不是离子导体,不能在室温下参与电化学反应。研究发现,锂插入到过渡金属氧化物后,形成了纳米尺度的复合物,过渡金属 M 和 Li₂O 的尺寸在 5 nm 以下。这样微小的尺度从动力学考虑是非常有利的,这是 Li₂O 室温电化学活性增强的主要原因。

后来发现,这一反应体系也适用于过渡金属氟化物、硫化物、氮化物等,这是一个普遍现象,在这些体系中形成了类似的纳米复合物微结构。对于电子电导较高的材料,如 RuO_2 ,第一周充放电效率可以达到 98%,可逆容量为 $1\,100\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

作为负极材料,希望嵌锂脱锂电位接近 0 V vs Li/Li^+ 。但上述报道的材料平均工作电压都超过了 1.8 V 。热力学计算可以得到二元金属化合物的热力学反应电位,从中筛选出电位较低的材料 Cr_2O_3 。通过形成核壳结构,显著提高该材料的循环性。这部分研究还在进行之中。

3.3.7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有尖晶石结构,可以表达为 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 。该材料的可逆容量为 $140\sim 160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (理论容量为 $167\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),充放电曲线为一电位平台,电压为 1.55 V 。Thackery 报道其在充放电过程中体积变化只有 1%,Ohzuku 将其优异的循环性归因于零应力。这一材料逐渐引起关注是由于其高倍率充放电特性。由于其嵌锂电位较高,避免了通常负极材料上的 SEI 膜生长和锂枝晶生长,在高倍率放电时,电池具有较高的安全性,较好的循环性,因此有望在车用动力电池中得到应用。最近,基于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ 的 2 V 电池体系引起了关注,这样一个电化学体系,应该能具有优异的循环寿命、较低的价格,有望在储能电池、超高功率电池中得到应用。

3.3.8 过渡金属锂氮化物负极材料

Asai 等在 1984 年报道了 $\text{Cu}_x\text{Li}_{1-x}\text{N}$ 的制备和离子电导性质。Yamamoto 小组对 Li_3FeN_2 、 Li_7MnN_4 、 $\text{Li}_{2.6}\text{M}_{0.4}\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 材料的电化学嵌锂过程作了深入的研究。这些材料的特点是可以先脱出锂,可逆容量为 $480\sim 760\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,并且具有很好的循环性。其他小组对过渡金属锂氮化物也做了许多工作,特别是确定了这些化合物的晶体结构。

由于过渡金属锂氮化物为锂源负极,和现有的锂源正极不太匹配,而且该材料对湿度非常敏感,无法在空气中使用,再加上较高的制造成本,导致目前还未在实际电池中应用。将来有望与高容量非锂源正极匹配,实现高能量密度电池,用在一些特殊场合。

3.4 锂离子电池正极材料

从晶体结构考虑,目前锂离子电池的正极材料主要有三种:具有层状结构的 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{NiCo}, \text{NiCoMn}$),尖晶石结构的 LiMn_2O_4 ,橄榄石结构的 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$)。

3.4.1 正极材料的选择要求

锂离子电池正极材料一般以嵌入化合物作为理想的正极材料,锂嵌入化合物应具有以下性能。

- ① 金属离子 Mn^+ 在嵌入化合物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ 中应有较高的氧化还原电位,从而使电池的输出电压较高;
- ② 在嵌入化合物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ 中大量的锂能够发生可逆嵌入和脱嵌以得到高容量,即可逆的 x 值尽可能大;
- ③ 在整个插入/脱插过程中,锂的插入和脱插应可逆且主体结构没有或很少发生变化,这样可确保良好的循环性能;

④ 氧化还原电位随 x 的变化应该尽可能少, 这样电池的电压不会发生显著变化, 可保持平稳的充电和放电;

⑤ 嵌入化合物应有较好的电子电导率(σ_e)和离子电导率 σ_{Li^+} , 这样可以减少极化并能进行大电流充放电;

⑥ 嵌入化合物在整个电压范围内具有良好的化学稳定性, 在形成 SEI 膜后不与电解质等发生反应;

⑦ 锂离子在电极材料中有较大的扩散系数, 便于快速充放电;

⑧ 从实用角度而言, 主体材料应该便宜, 对环境无污染。

能作为锂离子电池的正极活性材料, 相对于 Li/Li^+ 的电位, 金属锂和嵌锂碳的电位如图 3-7 所示。

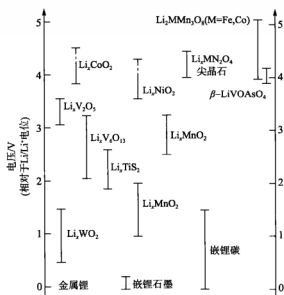


图 3-7 锂离子电池正极材料扩散电位(对 Li/Li^+)

3.4.2 $LiCoO_2$ 正极材料

层状结构的典型代表为 $LiCoO_2$, 其晶体结构为 $\alpha-NaFeO_2$ 型, 属于六方晶系, $R3m$ 空间群, 氧原子呈现 ABCABC 立方密堆积排列, 在氧原子的层间锂离子和钴离子交替占据其层间的八面体位置, 其晶格常数为 $a=2.82, c=14.06$, 如图 3-8 所示。

$LiCoO_2$ 为半导体, 室温下的电导率为 $10^{-8} S/cm$, 电子电导占主导作用。锂在 $LiCoO_2$ 中的室温扩散系数为 $10^{-12} \sim 10^{-11} cm^2 \cdot s$, 锂完全脱出对应的理论比容量为 $274 mA \cdot h/g$ 。

在实际应用中, 锂离子脱出量达到一定程度后, 由于脱出态的 $Li_{1-x}CoO_2$ ($x < 0.55$) 具有较高的氧化性, 导致电解液的分解和集流体的腐蚀, 以及电极材料结构的不可逆相变, 为保持材料良好的循环性能, 实际电池中将 $LiCoO_2$ 的组分控制在 $Li_{0.5}CoO_2$ 的范围内, 可逆容量在 $130 \sim 150 mA \cdot h/g$ 。

该材料最常用的合成方法为固相反应法。在应用过程中, 主要存在充电条件下的安全性低、循环性差等问题。目前掺杂和表面修饰是解决这两个问题的主要途径。

在表面修饰方面,已经研究过的包覆层材料包括 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 LiAlO_2 、 AlPO_4 等。目前认为,对于提高 LiCoO_2 容量并保持循环性最为有效的包覆材料为 AlPO_4 。对于表面修饰层的作用,Cho 等认为充电到 4.4 V 时,修饰层能够抑制材料由单斜相向六方相的转变。后来,刘立君等通过现场同步辐射 X 射线衍射手段,仔细研究了表面包覆 Al_2O_3 的 LiCoO_2 在充放电过程中的结构变化,证明表面包覆层的作用并不是抑制结构相变,恰恰相反,表面包覆层的样品可以发生可逆相变,被包覆的样品不能经历可逆相变。王兆祥等通过光谱的研究进一步证明,表面包覆层的作用主要是防止电解液与具有较强氧化能力的 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 接触,抑制充电时由于氧的析出导致结构的变化和表面负反应。

在材料的掺杂方面,主要研究了 Ni、Fe、Mn、Mg、Cr、Al、B 等元素。Uchida 等研究表明,在 LiCoO_2 中掺入 20% 的 Mn,可以有效地提高材料的可逆性和循环寿命。Chung 等研究了 Al 掺杂对 LiCoO_2 微结构的影响,认为 Al 掺杂可以有效地抑制 Co 在 4.5 V 时的溶解,以及降低了 Li^+ 嵌入时 c 轴和 a 轴的变化,提高了材料的稳定性。Mg 的掺杂可以提高 LiCoO_2 材料的电子电导率,但并未提高材料的高倍率充放电性能,反而有所降低。

3.4.3 LiNiO_2 正极材料

LiNiO_2 具有和 LiCoO_2 相同的层状结构,但局部 NiO_6 八面体是扭曲的,存在两个长的 $\text{Ni}-\text{O}$ ($2.09 \times 10^{-10} \text{ m}$) 和四个短的 $\text{Ni}-\text{O}$ ($1.91 \times 10^{-10} \text{ m}$)。 LiNiO_2 晶格参数 $a = 2.878 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $c = 14.19 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。占位情况为 $\text{Ni } 3a(0,0,0)$ 、 $\text{Li } 3b(0,0,1/2)$ 以及 $\text{O } 6c(0,0,z)$ 与 $(0,0,-z)$,其中 $z = 0.25$ 、 $c/a = 4.93$ 。在 $\text{Li}_{0.95}\text{NiO}_2$ 中 Li^+ 的化学扩散系数达到 $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, LiNiO_2 可逆容量为 $150 \sim 200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。 LiNiO_2 的结构示意如图 3-9 所示。

纯相的 LiNiO_2 不容易制备,而且在充电时 Ni 容易进入 Li 层,阻碍了锂离子的扩散,并且随着锂缺陷的增加,电极的电阻升高,是材料的可逆比容量降低,循环性变差。在过充电时容易发生分解,释放出氧气和大量的热,存在安全问题,为改善 LiNiO_2 的结构稳定性和安全性能,Delmas、mDahn 以及 Ohzuku 小组采用 Co、Fe、Al、Mg、Ti、Mn、Ga、B 等材料部分取代 Ni,合成了一系列的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 掺杂化合物作为锂离子电池正极材

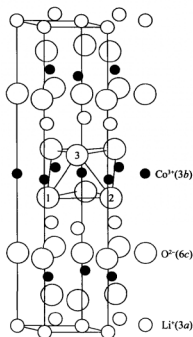


图 3-8 层状氧化钴锂的结构

Co^{3+} 处于 3b 位置, Li^+ 处于 3a 位置; O^{2-} 处于 6c 位置

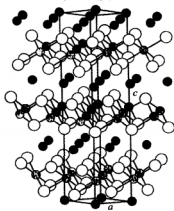


图 3-9 氧化镍锂的理想结构示意图

料。高原等为提高 LiNiO_2 的热稳定性和结构稳定性,通过同时掺杂 Mg 和 Ti 合成了 $\text{LiMg}_{0.125}\text{Ni}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_2$ 。在 3.0~4.5 V 时,其可逆容量接近 160 mA·h/g,循环 100 周容量衰减大约 15%。掺杂 Co 的材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 目前已有小批量的生产和使用。

3.4.4 LiMnO_2 正极材料

层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 LiMnO_2 属于 $C2/m$ 空间群,结构类似于 LiCoO_2 和 LiNiO_2 ,但由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应导致结构的扭曲,如图 3-10 所示。层状 LiMnO_2 在循环过程中容易向稳定的尖晶石结构转变,引起循环性能恶化,层状结构的 LiMnO_2 不能直接合成,主要由 NaMnO_2 经过离子交换反应制备。这些缺点导致该材料的研究较少。

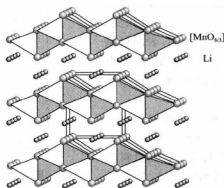


图 3-10 尖晶石 LiMnO_2 的晶体结构

3.4.5 LiMn_2O_4 正极材料

LiMn_2O_4 为尖晶石结构(图 3-11),属于 $Fd3m$ 空间群,氧原子呈立方密堆积排列,位于晶胞 $32e$ 的位置,锰占据一半八面体空隙 $16d$ 位置,而锂占据 $1/8$ 四面体 $8a$ 位置。空的四面体和八面体通过共面与共边相互连接,形成锂离子扩散的三维通道。锂离子在尖晶石中的化学扩散系数在 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。 LiMn_2O_4 的理论容量为 148 mA·h/g,实际容量约为 120 mA·h/g。

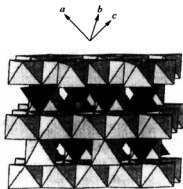


图 3-11 尖晶石 LiMn_2O_4 的晶体结构

锂离子从尖晶石 LiMn_2O_4 中的脱出分两步进行,锂离子脱出一半发生相变,锂离子在四面

体 8a 位置有序排列形成 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相, 对应于低电压平台。进一步脱出, 在 $0 < x < 0.1$ 时, 逐渐形成 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两相共存, 对应于充放电曲线的高电压平台。对于 LiMn_2O_4 而言, 锂离子完全脱出时, 晶胞体积变化仅有 6%, 因此该材料具有较好的结构稳定性。

LiMn_2O_4 的典型充电和放电曲线如图 3-12 所示。充电过程中主要有 2 个电压平台: 4 V 和 3 V。前者对应于锂从四面体 8a 位置发生脱嵌, 后者对应于锂嵌入空的八面体 16c 中。

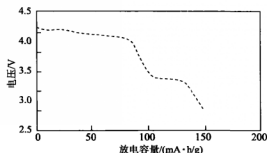


图 3-12 LiMn_2O_4 的典型充电和放电曲线

Jahn-Teller 效应: 锂在 4 V 附近的嵌入和脱嵌保持尖晶石结构的立方对称性。而在 3 V 的嵌入和脱嵌则存在着立方体 LiMn_2O_4 和四面体 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 之间的相转变, 锰从 3.5 价还原为 3.0 价。该转变由于 Mn 氧化态的变化导致 Jahn-Teller 效应, 如图 3-13 所示。锂离子在该电压区间嵌入与脱出时, 由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应使晶胞做非对称性膨胀与收缩引起尖晶石结构由立方对称向四方对称转变, 材料的循环性能恶化。在 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中的 MnO_6 八面体中, 沿 c 轴方向 Mn—O 键变长, 而沿 a 轴和 b 轴变短, 由于 Jahn-Teller 效应比较严重, c/a 比例变化达到 16%, 晶胞单元体积增加 6.5%, 足以导致表面的尖晶石粒子发生破裂。由于粒子与粒子间的接触发生松弛, 因此在 $1 \leq x \leq 2$ 范围内不能作为理想的 3V 锂离子电池正极材料。

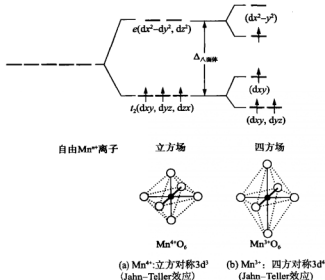


图 3-13 锰的氧化物发生杨-泰勒效应示意图

LiMn_2O_4 存在着高温循环与储存性能差的缺点。其原因主要是在深放电和高倍率充放电状态下, 3.0 V 电压区间易形成 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。在高电位下, 电解液的氧化分解会产生一些酸性的产物, 该产物会侵蚀尖晶石 LiMn_2O_4 , 从而引起 Mn 溶解。电解液中残余的水分也会引起 LiPF_6 分解, 分解产生的 HF 同样会引起锰的溶解, 而锰的溶解又会破坏材料的晶体结构, 造成缺陷尖晶石的产生, 从而进一步恶化材料的电化学性能。因此, 锰的溶解是 LiMn_2O_4 容量损失的主要原因。

为解决这些问题, 掺杂和表面修饰方法被广泛采用。Li、Mg、Al、Ti、Ga、Cr、Ni、Co 等元素部分取代 Mn, 可以有效地提高 LiMn_2O_4 的结构稳定性, 改善材料的循环性能。其中较为有效的掺杂元素是 Li、Al 和 Cr。Li 过量可以提高 Mn 的平均化合价, 减少材料的 Jahn-Teller 形变, 合成锂过量的非化学计量比的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 可以有效地提高材料的循环特性; Al 掺杂可以起到同样的效果; Cr^{3+} 的半径与 Mn^{3+} 相近, 能以稳定的 d^3 结构存在于八面体配位中, 提高材料的结构稳定性。0.6% 的 Mn 被 Cr^{3+} 取代后, 材料经过 100 周循环, 容量仍为 $110 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。表面包覆 Co_3O_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、C、Ag、聚合物等方法被广泛采用。目前应用较多的为 Al_2O_3 包覆, 材料的高温循环性和安全性大大提高。

对于 LiMn_2O_4 基正极材料而言, Mn 在自然界中资源丰富, 成本低, 材料的合成工艺简单, 热稳定性高, 耐过冲性好, 放电电压平台高, 动力学性能优异, 对环境友好, 目前已在大容量动力型锂离子电池中得到应用。

3.4.6 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 及其锂化衍生物

$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 为层状结构, 在钒的氧化物体系中, 理论容量最高 ($442 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 可以嵌入 3 mol 锂离子, 达到组分为 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的岩盐计量化合物。在该反应中, 钒的氧化态从 V_2O_5 中的 +5 价变化到 LiV_2O_5 中的 +3.5 价。在层状 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 结构中, 氧为扭变密堆分布, 钒离子与 5 个氧原子的键合较强, 形成四方棱锥配合, 如图 3-14(a) 所示, 锂嵌入 V_2O_5 中随 x 的增加形成几种

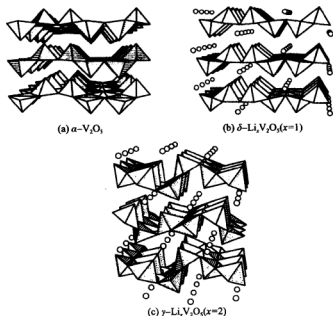


图 3-14 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 及其部分锂化衍生物的结构(影线区表示 V_2O_5 方棱锥)

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 相($\alpha, \epsilon, \delta, \gamma, \omega$ 相), 电压变化如图 3-15 所示。 α, ϵ, δ 相与母体 V_2O_5 层状结构紧密相关, 随着 x 的增加而变化。当 $x=1$ 时, 得到 $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 如图 3-14(b) 所示。当 $0 \leq x \leq 1$ 时, 嵌入、脱嵌反应是可逆的, 表面的 V/O 值保持在 0.30~0.35 (理论值为 0.4)。在嵌锂过程中, V_2O_5 的结构发生变形。当 $x=2$ 时, 得到 $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 这时 V_2O_5 的结构发生折皱, 如图 3-14(c) 所示。尽管锂从 $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 中发生脱嵌并不能再生起始的 V_2O_5 结构, 但是当充电到较高电压时, 所有的锂均能发生脱嵌。当 $x>2$ 时, 结构发生明显变化, 钒离子从原来的位置迁移到邻近的八面体位置, 得到岩盐结构的 $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 钒离子八面体位置发生无规则分布, 并发现有 Li_2O 生成。锂从岩盐结构中发生脱嵌, 同样不能再生 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 层状结构。由于锂离子没有较好的迁移通道, 因此锂的脱嵌为单相反应, 而且比较困难, 需要较高的电压 (高达 4 V) 才能把大部分锂从该结构中脱嵌出来。但是, $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 缺陷岩盐结构比较牢固, x 在较大范围内变化均稳定, 多次循环没有发现容量衰减。在 $2 \leq x \leq 2.5$ 时, 表面的 V/O 值降为 0.1。

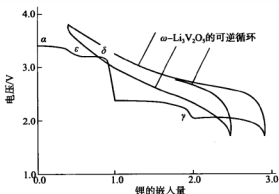


图 3-15 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 放电过程中形成 $\alpha, \epsilon, \delta, \gamma$ 及 ω 相的循环

3.4.7 橄榄石结构 LiMPO_4 正极材料

橄榄石结构 (olivine) 的 LiMPO_4 (图 3-16) 属于正交晶系, $\text{D}^{16}2\text{h} - \text{Pmnb}$ 空间群, 每个单胞含有四个单位的 LiMPO_4 。研究最多的为 LiFePO_4 , 其首先由 Goodenough 小组提出。

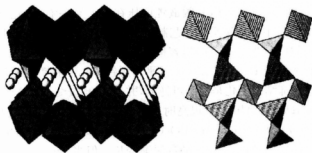


图 3-16 橄榄石结构 LiMPO_4

LiFePO_4 的晶格参数为: $a=6.008 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b=10.324 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c=4.694 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。锂离子从 LiFePO_4 中完全脱出时, 体积缩小 6.81%, 与其他锂离子电池正极材料相比, 它的本征电

导率低($10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Li^+ 在 LiFePO_4 中的化学扩散系数也较低, 恒流间歇滴定技术 (GITT) 和交流阻抗技术测定的值在 $1.8 \times 10^{-16} \sim 2.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。较低电子电导率和离子扩散系数是限制该类材料实际应用的主要因素。

为了解决这一问题, 采用了多种改进方法, 如采用碳或金属粉末表面包覆的方法来提高材料的电接触性质, 采用掺杂的方法提高本征电子电导, 如 Chung 等通过异价元素 (Mg、Zr、Ti、Nb、W 等) 代替 LiFePO_4 中的 Li^+ 进行体相掺杂, 掺杂后的材料的电子电导率提高了 8 个数量级, 从未掺杂前的 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$ 提高到超过 10^{-2} S/cm 。Valence 公司利用碳热还原法合成的掺杂 Mg 的 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 材料理论比容量为 $156 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 具有很好的结构稳定性。中国科学院物理研究所的研究发现, Li 位掺杂 1% Cr 可使电子电导率提高 8 个数量级, 但掺杂并未使得正极材料 LiFePO_4 的高倍率充放电性能得到改善。分子动力学研究表明 LiFePO_4 是一维离子导体, Cr 在锂位掺杂阻塞了 Li^+ 通道, 虽然电子电导率提高了, 但离子电导率却降低了, 因而影响了倍率性能。最近, 王德宇研究发现, 钠在锂位或铁位的掺杂, 结合表面包覆的材料倍率性能较好, 主要的原因是既提高了颗粒的电接触和本征电子电导, 又没有降低离子的输运性能。图 3-17 为 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 复合材料在室温、 $2.7 \sim 4.1 \text{ V}$ 、 0.1 C 速率下的首次充电曲线和循环性能。

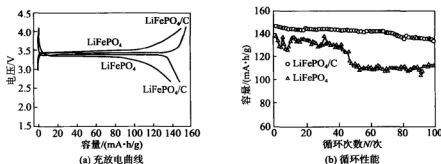


图 3-17 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 复合材料在室温、 $2.7 \sim 4.1 \text{ V}$ 、 0.1 C 速率下的首次充电曲线和循环性能

LiFePO_4 成本低, 资源丰富, 结构稳定, 热稳定性高, 有望用在动力电池和储能电池中。除了 LiFePO_4 , LiMnPO_4 也引起了广泛的关注。 LiMnPO_4 晶格参数为: $a = 6.108 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 10.455 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 4.750 \times 10^{-10} \text{ m}$, 其脱嵌锂电压在 4.1 V 左右, 电化学活性不高。Sony 公司研究发现, 通过合成原料中添加炭黑的工艺制备出具有细小颗粒的掺杂 Fe 的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 具有较好的脱嵌锂离子性能, 当 $x = 0.5$ 时, 容量达到最大值。锂离子脱出包括两个步骤: 3.5 V 电压平台脱锂, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 接着 4.1 V 平台脱锂, Mn^{2+} 被氧化成 Mn^{3+} 。在充放电过程中 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的局部结构变化是完全可逆的, 并且在 $0 \leq x \leq 1$ 时, Mn^{3+} 的局部结构没有任何明显的变化。这表明即使在 Mn 含量很高时, 锂离子从材料结构中的脱出也没有内在的本质障碍。Padhi 等系统地研究了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) 的电化学充放电性质, 并且发现, 随着 Mn 含量的升高, 4.1 V 的平台逐渐变长。但当 Mn 的含量大于 0.75 时, 总容量迅速降低。

3.4.8 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 具有与 LiNiO_2 相同的晶体结构, Co 代替部分 Ni 进入八面体 $3a$ 位置, 抑制了

与 Ni^{3+} 有关的 Jahn - Teller 扭曲, 提高了材料的循环性能和热稳定性。SAFT 公司采用 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 作为高比能量锂离子电池的正极材料。Berkeley 实验室对 SAFT 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料进行了细致的研究, 结果表明, 虽然在常温条件下电池保持了较好的循环特性, 但在高温循环条件下, 由于电极阻抗的升高, 导致电池容量下降较快。Ramam 光谱研究发现, 循环过程中 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 出现相分离。因此, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料长期循环时, 仍然存在结构不稳定的问题。

3.4.9 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 正极材料

$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 具有与 LiNiO_2 相同的六方结构。在 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 的晶体结构中, 镍和锰分别为 +2 价和 +4 价。当材料被充电时, 随着锂离子的脱出, 晶体结构中的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{4+} , 而 Mn^{4+} 保持不变。6LiMAS NMR 测试结果表明, 在 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 中, 锂离子不仅存在于锂层, 而且也分布在 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 层中, 主要被 6 Mn^{4+} 包围, 与 Li_2MnO_3 中相同。但充电到 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 时, 所有过渡金属层中的锂离子都脱出, 剩余的 Li^+ 分布在锂层靠近 Ni 的位置。

Ohzuku 等利用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Ni、Mn 的氢氧化物在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下空气中合成了 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 正极材料。在 2.75~4.3 V 的充放电电压范围内, 可逆比容量可达到 150 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 具有较好的循环性能。鲁中华等利用与 Ohzuku 类似的方法合成出了一系列具有层状结构的正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)。DSC 结果表明该类材料的耐过充性与热稳定性优于 LiCoO_2 。

3.4.10 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 正极材料

具有层状结构的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 得到了广泛的研究, 其中 $x=0.1, 0.2, 0.33, 0.4$ 研究得最多。目前认为, 该化合物中 Ni 为 +2 价, Co 为 +3 价, Mn 为 +4 价。 Mn^{4+} 的存在起到稳定结构的作用, Co 的存在有利于提高电子电导, 充放电过程中 Ni 从 +2 价变到 +4 价。该材料的可逆容量可以达到 150~190 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 且具有较好的循环性和高的安全性, 目前已在新一代高能量密度小型锂离子电池中得到应用。

3.4.11 高容量高电压正极材料

提高电池的能量密度, 主要通过两个途径: 提高电极材料的容量和工作电压。锂离子电池中使用的正极材料可逆容量一般在 110~180 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 工作电压小于 4.1 V, 容量高于这一范围、具有较高工作电压的正极材料一直是研究的热点。下面简单介绍科研人员在这些方面的探索性工作。

Cho 等制备了具有六方层状结构 ($R3m$) 的 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{0.91}\text{Cr}_{1.09}\text{O}_4$ ($x=0.7, 0.9, 1.1, 1.3$) 材料, 其中名义配比为 $\text{Li}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{1.09}\text{O}_4$ 的可逆容量为 210 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 充放电曲线为 3~4.5 V 的斜坡, 其容量和循环性在 55 $^{\circ}\text{C}$ 时高于室温, 倍率性能较差。Grincount 等报道 $\text{Li}_3\text{CrMnO}_{4+\delta}$ 的可逆容量达到 200 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 吴香兰等报道 $\text{Li}_{3.07}\text{Mn}_{0.91}\text{Cr}_{1.08}\text{O}_{3.37}$ 的可逆容量达到 210 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。这种材料可以认为是 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 的层状化合物, 类似于 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ 。但实际上, 文献中报道的化合物并不能严格服从这一表达式, 其实际配比的测量可能存在一定误差, 或者存在少数锂离子占据间隙位的可能性, 需要进一步研究。上述这些材料第一周充电容量高达 240~280 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 这表明占据 a, b 位的锂基本上全部脱出。脱锂之后的结构变化还没有报

道,上述材料中 Mn 为+4 价,Cr 为+3 价,充电过程中 Cr 由+3 价变到+6 价。

在此之前,具有 Nasicon 结构的材料已被广泛研究,例如 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{WO}_3)_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{LiFe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 等。但这些材料的性能均不如 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。图 3-18 为 R- $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构示意图。

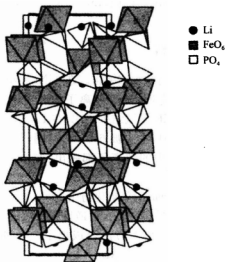


图 3-18 R- $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构示意图

工作电压高于 4 V 的电极材料一直受到广泛的关注。研究发现,在 LiMn_2O_4 中通过掺杂,可以使材料在高于 4.2 V 时出现充电平台,并且具有一定的容量。 LiCoPO_4 和 LiNiVO_4 也显示了较高的充电电压,高电压材料需要稳定的电解质体系,现有非水电解质体系稳定的电化学窗口一般小于 4.5 V,不能满足要求。表 3-4 中报道的材料普遍存在容量低、循环性差、效率低的问题。这可能与电解质在电极表面的负反应以及电极材料的晶格氧的析出有关,此类材料的应用还需要对电极材料和电解质材料做更深入广泛的研究。

表 3-4 具有尖晶石结构的 5 V 锂离子电池正极材料的电化学性能

化合物	5V 电压 /V	高电压区 氧化还原电对	低于 4.2 V 区容量 /(mA·h/g)	高于 4.2 V 区容量 /(mA·h/g)
$\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.8	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$	70	55
LiCrMnO_4	4.8	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$	0	75
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.9	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}$	75	50
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	5.1	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$	70	60
LiCoMnO_4	5.0	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$	10	95
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.7	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$	16	95
$\text{Li}_{1.01}\text{Cu}_{0.32}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	4.9	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$	48	23
LiCoPO_4	4.8	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	0	100
LiNiVO_4	4.8	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$	0	45

表 3-5 对几种主要的正极材料的性能作了相应的比较。目前在商业化锂离子电池中 LiCoO_2 材料得到普遍应用,随着锂离子电池在更广泛的领域内的推广应用,其他正极材料必然

会逐渐应用。

表 3-5 几种主要正极材料的性能比较

化学组成	研究时间	理论比容量/(mA·h/g)	真实密度/(g/cm ³)	实际比容量/(mA·h/g)	首次效率/%	循环性/周	热稳定性	电压(对Li)/V	合成
LiCoO ₂	1980	275	5.1	140	96	500	一般	3.9	容易
LiNiO ₂	1985	275	4.8	200	77		差	3.80	难
LiMn ₂ O ₄	1983	148	4.2	120	96	400	好	4.1	容易
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	1992	275	4.78	>170	77		一般	3.80	较难
LiMnO ₂	1996	286	—	200	—		差	3.0	难
LiMn _{2-2x} Ni _x O ₄	1996	148	—	120	75		一般	4.8	一般
LiFePO ₄	1997	170	3.6	150	97	500	好	3.4	一般
LiNi _x Co _{1-2x} Mn _x O ₂	2001	280	—	>160	85	500	好	3.85	一般

3.5 电解质材料

电解质在电池正负极间起着离子导电、电子绝缘的作用。二次锂电池中,电解质的性质对电池的循环寿命、工作温度范围、充放电效率、电池的安全性及功率密度等性能有重要的影响。二次锂电池电解质材料应具备以下性能。

- (1) 锂离子电导率高,一般应达 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm。
- (2) 电化学稳定性高,在较宽的电位范围内保持稳定。
- (3) 与电极的兼容性好,在负极上能有效地形成稳定的 SEI 膜,在正极上在高电位条件下有足够的抗氧化分解能力。
- (4) 与电极接触良好,对于液体电解质而言,应能充分浸润电极。
- (5) 低温性能良好,在较低的温度范围($-20 \sim 20$ °C)能保持较高的电导率和较低的黏度,以便在充放电过程中保持良好的电极表面浸润性。
- (6) 宽的液态范围。
- (7) 热稳定性好,在较宽的温度范围内不发生热分解。
- (8) 蒸气压低,在使用温度范围内不发生挥发现象。
- (9) 化学稳定性好,在电池长期循环和储备过程中,自身不发生化学反应,也不与正极、负极、集流体、黏结剂、导电剂、隔膜、包装材料、密封剂等材料发生化学反应。
- (10) 无毒,无污染,使用安全,最好能生物降解。
- (11) 制备容易,成本低。

由于锂离子电池负极的电位与锂接近,比较活泼,在水溶液体系中不稳定,必须使用非水性有机溶剂作为锂离子的载体。该类有机溶剂和锂盐组成非水液体电解质,也称为有机液体电解质,是液体锂离子电池中不可缺少的成分,也是凝胶聚合物电解质的重要组成部分。当前锂离子电池电解质材料主要为液体电解质和胶体聚合物电解质,研究开发的还包括聚合物电解质、室温熔盐电解质、无机固体电解质等。

3.5.1 非水有机液体电解质

有机电解液主要由两部分组成,即电解质锂盐和非水有机溶剂。此外,为了改善电解液的某

方面性能,有时会加入各种功能添加剂。

1. 电解质锂盐

理想的电解质锂盐应能在非水溶剂中完全溶解,不缔合,溶剂化的阳离子应具有较高的迁移率,阴离子应不会在正极充电时发生氧化还原分解反应,阴阳离子不应和电极、隔膜、包装材料反应,盐应是无毒的,且热稳定性较高。高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、三氟甲基磺酸锂(LiCF_3SO_3)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSi)、双(草酸合)硼酸酯锂(LiBOB)等锂盐得到广泛研究。但最终得到实际应用的是 LiPF_6 ,虽然它的单一指标不是最好的,但在满足所有指标的平衡方面是最好的。含 LiPF_6 的电解液已基本满足锂离子电池对电解液的要求,但是制备过程复杂,热稳定性差,遇水易分解,价格昂贵。

目前,有希望替代 LiPF_6 的锂盐为 LiBOB ,其分解温度为 320°C ,电化学稳定性高,分解电压大于 4.5 V ,能在大多数常用有机溶剂中有较大的溶解度。与传统锂盐相比,以 LiBOB 作为锂盐的电解液,锂离子电池可以在高温下工作而容量不衰减,而且即使在单溶剂碳酸丙烯酯(PC)中,电池仍然能够充分放电,具有较好的循环性能。初步研究结果表明, BOB^- 能够参与石墨类负极材料表面SEI膜的形成,并且能形成有效的SEI膜,阻止溶剂和溶剂化锂离子共同嵌入石墨层间。

2. 非水有机溶剂

溶剂的许多性能参数与电解液的性能优劣密切相关,如溶剂的黏度、介电常数、熔点、沸点、闪点对电池的使用温度范围、电解质锂盐的溶解度、电极电化学性能和电池安全性能等都有重要的影响。此外,在锂离子电池中,负极表面的SEI膜成分主要来自于溶剂的还原分解。性能稳定的SEI膜对电池的充放电效率、循环性、内阻以及自放电等都有显著的影响。溶剂在正极表面氧化分解,对电池的安全性也有显著的影响。

目前主要用于锂离子电池的非水有机溶剂有碳酸酯类、醚类和羧酸酯类等。

碳酸酯类:主要包括环状碳酸酯和链状碳酸酯两类。碳酸酯类溶剂具有较好的化学、电化学稳定性,较宽的电化学窗口,因此在锂离子电池中得到广泛的应用。碳酸丙烯酯(PC)是研究历史最长的溶剂,它与二甲氧乙烷(DME)等组成的混合溶剂仍然在一次锂电池中使用。由于它的熔点(-49.2°C)低、沸点(241.7°C)和闪点(132°C)高,因此含有它的电解液显示出好的低温性能。但如前所述,锂离子电池中石墨类碳材料对PC的兼容性较差,不能在石墨类电极表面形成有效的SEI膜,放电过程中PC和溶剂化锂离子共同嵌入石墨层间,导致石墨片层的剥离,破坏了石墨电极结构,使电池无法循环。因此,在当前锂离子电池体系中,一般不采用PC作为电解液组分。目前,大多采用碳酸乙烯酯(EC)作为有机电解液的主要成分,它和石墨类负极材料有着良好的兼容性,主要分解产物 ROCO_2Li 能在石墨表面形成有效、致密和稳定的SEI膜,大大提高了电池的循环寿命。但由于EC的熔点(36°C)高而不能单独使用,一般将其与低黏度的链状碳酸酯如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)等混合使用。此类溶剂具有较低的黏度、介电常数、沸点和闪点,但不能在石墨类电极或锂电极表面形成有效的SEI膜,因此它们一般不能单独作为溶剂用于锂离子电池中。由于EC熔点高,电池低温性能差,在 -20°C 以下就不能正常工作。EMC具有较低的熔点(-55°C),作为共溶剂可改善电池的低温性能。Plichta等报道, Li/LiCoO_2 或石墨/ LiCoO_2 扣式电池使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的 $1:1:1\text{ EMC}-\text{DMC}-\text{EC}$ 电解液可在 -40°C 下工作。但大量添加低浓度溶剂后,虽然有利于电解质低温性能的提高,但也存在着溶剂着火点降低,导致电池安全性降低的问题。相反,若

添加量较少,则存在电池低温性能较差的问题。因此,目前在锂离子电池中采用的体系,是考虑综合性能后的一个平衡配方。

醚类:醚类有机溶剂包括环状醚和链状醚两类。环状醚有四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)和4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4-MeDOL)等。THF与DOL可和PC等组成混合溶剂用在一次锂电池中。2-MeTHF沸点(79℃)低,闪点(-11℃)低,易于被氧化生成过氧化物,且具有吸湿性,但它在锂电板上形成稳定的SEI膜,如在 LiPF_6 -EC-DMC中加入2-MeTHF能够有效抑制枝晶生成,提高锂电的循环效率。链状醚主要有二甲氧基甲烷(DMM)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二甲氧基丙烷(DMP)和二甘醇二甲醚(DG)等。随着碳链的增长,溶剂的耐氧化性能增强,但同时溶剂的黏度也增加,对提高有机电解液的电导率不利。常用的链状醚是DME,它具有较强的对锂离子整合能力, LiPF_6 能与DME生成稳定的 LiPF_6 -DME复合物,使锂盐在其中有较高的溶解度并且具有较小的溶剂化离子半径,从而具有较高的电导率。但DME易被氧化和还原分解,与锂接触很难形成稳定的SEI膜。DG是醚类溶剂中氧化稳定性较好的溶剂,具有较大的分子量,其黏度相对较小,对锂离子具有较强的配合配位能力,能够使锂盐有效解离。它与碳负极具有较好的相容性,而且至少有200℃的热稳定性,但该电解液体系的低温性能较差。出于对安全性的考虑,醚类尚未使用在锂离子电池上。

羧酸酯类:羧酸酯同样也包括环状羧酸酯和链状羧酸酯两类。环状羧酸酯中主要的有机溶剂是 γ -丁内酯(γ -BL)。 γ -BL的介电常数小于PC,其溶液电导率也小于PC,曾用于一次锂电池中。它遇水分解是其一大缺点,且毒性较大。链状羧酸酯主要有甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、丙酸甲酯(MP)和丙酸乙酯(EP)等。链状羧酸酯一般具有较低的熔点,在有机电解液中加入适量的链状羧酸酯,锂离子电池的低温性能会得到改善。其中以EC-DMC-MA为电解液的电池,在-20℃能放出室温容量的94%,但是循环性较差。而EC-DEC-EP和EC-EMC-EP为电解液的电池,在-20℃能放出室温容量的63%和89%,室温和50℃的初始容量与循环性都很好。主要有有机溶剂的结构示意图如图3-19所示。

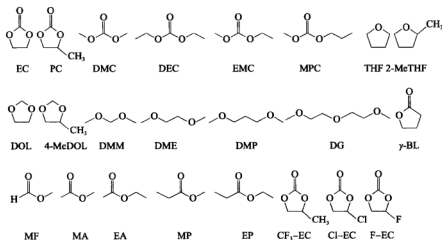


图 3-19 锂离子电池用一些非水有机溶剂的结构

表 3-6 为有机溶剂的主要性质,表 3-7 为同温度下一些锂盐在混合有机溶剂中的电导率。

表 3-6 一些有机溶剂的主要性质

	γ -BL (γ -丁 内酯)	THF (四氢 呋喃)	1,2-DME (1,2-二甲 氧基乙烷)	PC (碳酸 丙烯酯)	EC (碳酸 乙烯酯)	DMC (二甲基 碳酸酯)	DEC (二乙基 碳酸酯)	DEE (二乙氧 基乙烷)	Dioxolane (二氧 戊环)
沸点/℃	202~204	65~67	85	240	248	91	126	121	78
熔点/℃	-43	-109	-58	-49	40	4.6	-43	-74	-95
密度/(g/cm ³)	1.13	0.887	0.866	1.198	1.322	1.071	0.98	0.842	1.060
溶剂电导率/ (S/cm)	1.1×10^{-8}	2.1×10^{-7}	3.2×10^{-8}	2.1×10^{-8}	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$
黏度 $\times 10^3$ (25℃)/(Pa·s)	1.75	0.48	0.455	2.5	1.86 (40℃)	0.59	0.75	0.65	0.58
介电常数(20℃)	39	7.75	7.20	64.4	89.6 (40℃)	3.12	2.82	5.1	6.79
摩尔质量	86.09	72.10	90.12	102.0	88.1	90.08	118.13	118.18	74.1
含水量 $\times 10^6$	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
电导率(20℃, 1 mol·L ⁻¹ LiAsF ₆) (mS/cm)	10.62	12.87	19.40	5.28	6.97	1 100 (1.9 mol)	5.00 (1.5 mol)	~10.00	~11.20

表 3-7 不同温度下一些锂盐在混合有机溶剂中的电导率

锂盐	混合溶剂	混合溶剂 体积比	不同温度(℃)下的电导率/(mS/cm)						
			-40	-20	0	20	40	60	80
LiPF ₆	EC/PC	50/50	0.23	1.36	3.45	6.56	10.3	14.6	19.3
	2-MeTHE/EC/PC	75/12.5/12.5	2.43	4.46	6.75	9.24	11.6	14.0	16.2
	EC/DMC	33/67	—	1.2	5.0	10.0	—	20.0	—
	EC/DME	33/67	—	8.0	13.6	18.1	25.2	31.9	—
	EC/DEC	33/67	—	2.5	4.4	7.0	9.7	12.9	—
LiAsF ₆	EC/DME	50/50	Freeze	5.27	9.50	14.5	20.6	26.6	32.5
	PC/DME	50/50	Freeze	4.43	8.37	13.1	18.4	23.9	28.1
	2-MeTHE/EC/PC	75/12.5/12.5	2.54	4.67	6.91	9.90	12.7	15.5	18.1
LiCF ₃ SO ₃	EC/PC	50/50	0.02	0.55	1.24	2.22	3.45	4.88	6.43
	DME/PC	50/50	—	2.61	4.17	5.88	7.46	9.07	10.6
	DMC/PC	50/50	—	Freeze	5.32	7.41	9.43	11.4	13.2
	2-MeTHE/EC/PC	75/12.5/12.5	0.50	0.93	1.34	1.78	2.31	2.81	3.30

续表

锂盐	混合溶剂	混合溶剂 体积比	不同温度(°C)下的电导率/(mS/cm)						
			-40	-20	0	20	40	60	80
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	EC/PC	50/50	0.28	1.21	2.80	5.12	7.69	10.7	13.8
	EC/DMC	50/50	—	Freeze	7.87	12.1	16.5	21.2	25.9
	PC/DMC	50/50	—	3.92	7.19	11.2	15.5	19.8	24.3
	2-MeTHE/EC/PC	75/12.5/12.5	2.07	3.40	5.12	7.06	8.71	10.4	12.0
LiBF_4	EC/PC	50/50	0.19	1.11	2.41	4.25	6.27	8.51	10.7
	2-MeTHE/EC/PC	75/12.5/12.5	—	0.38	0.92	1.64	2.53	3.43	4.29
	EC/DMC	33/67	—	1.3	3.5	4.9	6.4	7.8	—
	EC/DEC	33/67	—	1.2	2.0	3.2	4.4	5.5	—
	EC/DME	33/67	—	6.7	9.9	12.7	15.6	18.5	—
LiClO_4	EC/DMC	33/67	—	1.0	5.7	8.4	11.0	13.9	—
	EC/DEC	33/67	—	1.8	3.5	5.2	7.3	9.4	—
	EC/DME	33/67	—	8.4	12.3	16.5	20.3	23.9	—

3. 功能添加剂

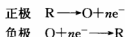
在锂离子电池中使用的有机电解液中添加少量物质,能显著改善电池的某些性能,这些物质称之为功能添加剂。针对不同目的的功能添加剂得到了广泛的研究。

改善电极 SEI 膜性能的功能添加剂:锂离子电池在首次充/放电过程中不可避免地都要在电极与电解液界面上发生反应,在电极表面形成一层钝化膜与保护膜。这层膜主要由烷基酯锂(ROCO_2Li)、烷氧锂(ROLi)和碳酸锂(Li_2CO_3)等成分组成,具有多组分、多层结构的特点。这层膜在电极和电解液间具有固体电解质的性质,只允许锂离子自由穿过,实现嵌入和脱出,同时对电子绝缘。因此,称之为“固体电解质中间相”(solid electrolyte interphase, SEI)。稳定的 SEI 膜能够阻止溶剂分子的共嵌入,避免电极与电解液的直接接触,从而抑制了溶剂的进一步分解,提高了锂离子电池的充放电效率和循环寿命。因而在电极/电解液界面形成稳定的 SEI 膜是实现电极/电解液相容性的关键因素。

Besenhard 等曾报道在 PC 电解液中添加一些 SO_2 、 CO_2 、 NO_2 等小分子,可促使 Li_2S 、 LiSO_3 、 LiSO_4 和 LiCO_3 为主要成分的 SEI 膜的形成,它们的化学性质稳定,不溶于有机溶剂,具有良好的导锂离子的性能,以及抑制溶剂分子的共嵌入和还原分解对电极破坏的功能。在 PC 基电解液中添加亚硫酸乙烯酯(ES)和亚硫酸丙烯酯(PS),能显著改善石墨电极的 SEI 膜性能,并和整体材料有着很好的兼容性。SONY 公司报道,在锂离子电池有机电解液中加入微量的苯甲醚或其卤代衍生物,能够改善电池的循环性能,减少电池的不可逆容量损失。还有一类含有 vinylene 基团的化合物如碳酸亚乙烯酯(VC)、乙酸乙烯酯(VA)、丙烯腈(AAN)等,由于具有优良的成膜性能,也被研究者广泛研究,并且在实际电池中得到应用。

过充电保护添加剂:过充电时正极处于高氧化态,溶剂容易氧化分解,产生大量气体,电极材料可能发生不可逆结构相变;负极有可能析出锂,与溶剂发生化学反应,因此电池存在安全隐患。

目前锂离子电池的过充电保护一方面采用外加过充电保护电路防止电池过充,另一方面,对正极材料表面修饰,提高其耐过充性,或者选择电化学性质稳定的正极材料。除此之外,许多研究人员提出,在电解液中通过添加剂来实现电池的过充电保护。这种方法的原理是通过在电解液中添加合适的氧化还原对,在正常充电电位范围内,这个氧化还原对不参加任何化学或电化学反应,二档充电电压超过正常充放电截止电压时,添加剂开始在正极发生氧化反应,氧化产物扩散到负极,发生还原反应,如下式所示:



反应所生成的氧化还原产物均为可溶物质,并不与电极材料、电解质中的其他成分发生化学反应,因此在过充条件下可以不断循环反应。

LiI、二茂铁及其衍生物、亚铁离子的2,2'-吡啶和1,10-邻菲咯啉的配合物曾被考虑作为过充电保护试剂,但这些添加剂发生氧化还原反应的电位均在4 V以下。研究发现,邻位和对位的二甲氧基取代苯的氧化还原电位在4.2 V以上,有望作为防止过充电的添加剂。

改善电池安全性能的添加剂,改善电解液的稳定性是改善锂离子电池安全性的一个重要方法。在电池中添加一些高沸点、高闪点和不易燃的溶剂,可改善电池的安全性。氟代有机溶剂具有较高的闪点及不易燃烧的特点,将这种有机溶剂添加到有机电解液中将有助于改善电池在受热、过充电等状态下的安全性能。一些氟代链状醚如 $C_6F_5OCH_3$ 曾被推荐用于锂离子电池中,能够改善电池的安全性能。但氟代链状醚往往具有较低的节点常数,因此电解质锂盐在其中的溶解性很差,同时很难与其他介电常数高的有机溶剂EC、PC等混溶。研究发现氟代环状碳酸酯类化合物如一氟代甲基碳酸乙烯酯(CH_2F-EC)、二氟代甲基碳酸乙烯酯(CHF_2-EC)、三氟代甲基碳酸乙烯酯(CF_3-EC)具有较好的化学稳定性、较高的闪点和介电常数,能够很好地溶解电解质锂盐和其他有机溶剂混溶,电池中采用了这类添加剂可表现出较好的充放电性能和循环性能。在有机电解液中添加一定量的阻燃剂,如有机磷系列、硅硼系列及硼酸酯系列, $[NP(OCH_3)_2]_3$ 、3-苯基磷酸酯(TPP)、3-丁基磷酸酯(TBP)、氟代磷酸酯、磷酸烷基酯等,可有效地提高电池的安全性。

控制电解液中酸和水含量的添加剂:电解液中痕量的HF酸和水对SEI膜的形成具有重要的影响作用。但水和酸的含量过高,会导致 $LiPF_6$ 的分解,破坏SEI膜,还可能导致正极材料的溶解。Stux等将锂或钙的碳酸盐、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaO 等作为添加剂加入电解液中,它们将与电解液中微量的HF发生反应,阻止其对电极的破坏和对 $LiPF_6$ 的分解的催化作用,提高电解液的稳定性。碳化二乙胺类化合物可以通过分子中的氢原子与水形成较弱的氢键,从而能阻止水与 $LiPF_6$ 反应产生HF。

3.5.2 聚合物电解质

液体电解质存在漏液、易燃、易挥发、不稳定等缺点,因此人们一直希望电池中能采用固体电解质。1973年,Fenton等发现聚环氧乙烷(PEO)能“溶解”部分碱金属盐后形成聚合物-盐的配合物(polymer-salt complex)。1975年,Wright等报道了PEO的碱金属盐配合体系具有较好的离子电导性。1979年,Armand等报道PEO的碱金属盐配合体系在40~60℃时离子电导率达到 10^{-5} S/cm,且具有良好的成膜性能,可作为锂电池的电解质。从此,聚合物固体电解质得

到了广泛的关注。

聚合物电解质具有高分子材料的柔顺性、良好的成膜性、黏弹性、稳定性、质轻、成本低的特点,而且还具有良好的力学性能和电化学稳定性。在电池中,聚合物电解质兼具电解质和电极间的隔膜两项功能。按照聚合物电解质的形态,大致可分为全固态聚合物电解质、胶体聚合物电解质两类,下面分别介绍。

1. 全固态聚合物电解质

到目前为止,研究最多的体系是 PEO 基的聚合物电解质。在该体系中,常温下存在纯 PEO 相、非晶相和富盐相三个相区,其中离子传导主要发生在非晶相高弹区。一般认为,碱金属离子先同高分子链上的极性醚氧官能团配合,在电场的作用下,随着高弹区中分子链段的热运动,碱金属离子与极性基团发生解离,再与链段上别的基团发生配合;通过这种不断地配合-解配合过程,而实现离子的定向迁移,其电导率符合 VTF 方程,与链段蠕动导致的自由体积密切相关。通过对 PEO 的研究,人们认识到,要形成高电导的聚合物电解质,对于主体聚合物的基本要求是必须具有给电子能力很强的原子或基团,其极性基团应含有 O、S、N、P 等能提供孤对电子与阳离子形成配位键以抵消盐的晶格能。其次,配位中心间的距离要适当,能够与每个阳离子形成多重键,达到良好的溶解度。此外,聚合物分子链段要足够柔顺,聚合物上功能键的旋转阻力要尽可能低,以利用阳离子移动。常见的聚合物基体有 PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。

由于离子传输主要发生在无定形相,晶相对导电贡献小,因此含有部分结晶相的 PEO/盐配合物室温下的电导率很低,只有 10^{-8} S/cm;只有当温度升高到结晶相融化时,电导率才会大幅度提高,因而远远无法满足实际的需要。因此导电聚合物的发展便集中在开发具有低玻璃化转变温度(T_g)的、室温为无定形态的基质的聚合物电解质上。常用的改性方法有化学的(如共聚和交联)也有物理的(如共混和增塑)手段等。Kills 等采用 EO 和 PO 的交联嵌段共聚物电解质的室温电导率提高到 5×10^{-5} S/cm。Hall 等通过将 PEO 链接到聚硅氧烷主链上,形成了梳状聚合物,并将这种聚合物电解质的室温电导率提高到 2×10^{-4} S/cm。Przyluski 等用 PEO 和聚丙烯酰胺(PAAM)共混,再与 LiClO_4 形成配合物,室温电导率高于 10^{-4} S/cm。Ichino 等用丁苯橡胶和丁腈橡胶共混,合成了一种双相电解质。非极性的丁苯橡胶为支持相,保证电解质具有良好的力学性能;极性的丁腈橡胶为导电相,锂离子在导电相中进行传导,室温电导率高达 10^{-3} S/cm。

1998 年, Croce 等提出纳米复合聚合物电解质,将粒子尺寸为 5.8~13 nm 的 TiO_2 和 Al_2O_3 陶瓷粉末加入 PEO- LiClO_4 体系中,发现纳米陶瓷粉的添加可以抑制 PEO 的晶化,体系电导率有明显的提高,在 30 °C 为 10^{-5} S/cm, 50 °C 为 10^{-4} S/cm。Krawiec 等在 PEO- LiBF_4 中加入 10% 的纳米级的 Al_2O_3 , 室温下电导率达到 10^{-4} S/cm, 而用等量的微米级的无机粒子与聚合物复合的电导率只有 10^{-5} S/cm。这表明降低粒子粒径,可增加无机粒子与聚合物的界面层,因而离子电导率的增加与界面层的形成密切相关。Croce 等对一系列纳米复合聚合物电解质进行研究,认为无机添加剂不仅抑制聚合物链段晶化,而且主要的是提高了表面基团与聚合物链段及电解质中离子的相互作用。这种作用导致结构的修正,从而提高了自由 Li^+ 的含量,这些离子在陶瓷粉扩展的界面层导电通道快速迁移。Chung 等利用 Li NMR 研究了纳米陶瓷粉加入对 PEO- LiClO_4 体系的影响,发现体系的电导率和离子迁移数都有提高,且 TiO_2 的影响最大。NMR 研究表明,阳离子迁移数的提高直接与 Li^+ 扩散率的提高有关;电导率的提高并不是由于聚合物链段运动的提高,很可能是由于纳米粒子的存在削弱了阳离子-醚氧之间的相互作用导致

的。最近,王兆翔通过红外光谱(FT-IR)明确提出将纳米 Al_2O_3 加入聚合物电解质 PAN-LiClO₄ 中,有利于锂盐的解离,进而提高电导率。

尽管纳米复合聚合物电解质的室温电导率已经达到 10^{-3} S/cm,但是目前锂离子电池的电极多为多孔粉末电极,对于全固态电解质而言:①电极和电解质的界面接触很难达到液体电解质的完全浸润的效果;②低于室温的电导率急剧下降。这两个困难,限制了其在现有的锂离子电池体系中的应用。将来可能有望在高温场合得到应用。

2. 胶体聚合物电解质

此类电解质,是在前述全固态聚合物电解质的基础上,添加了有机溶剂等增塑剂,在微观上,液相分布在聚合物基体的网络中,聚合物主要表现出其力学性能,对整个电解质膜起支撑作用,而离子输运主要发生在其中包含的液体电解质部分。因此,其电化学性质与液体电解质相当。广泛研究的聚合物包括 PAN、PEO、PMMA、PVDF。目前商业化应用的主要技术包括 Bellcore/Telcordia 发展的基于 PVDF-HFP 的相翻转两步抽提技术和 SONY 公司开发的胶体电解质技术。胶体电解质兼有固体电解质和液体电解质的优点,因此,可以采用软包装来封装电池,提高了电池的能量密度,并且使电池的设计更具柔性。

3.5.3 无机固体电解质

近年来,锂离子电池向安全、高容量和长寿命发展的突出贡献是电解质体系的优化与改性。由于有机液体电解质容易出现漏液,存在突出的安全隐患,且原料价格高,包装费用昂贵,无机固体电解质用于锂及锂离子电池近年来得到了迅速的发展。锂无机固体电解质又称锂快离子导体(super ionic conductor),包括晶态电解质(又称陶瓷电解质)和非晶态电解质(又称玻璃电解质),这类材料具有较高的 Li^+ 电导率($>10^{-3}$ S/cm)和 Li^+ 迁移数(约等于 1),电导的活化能低($E<0.5$ eV),耐高温性能和可加工性能好,装配方便,在高比能量的大型动力锂离子电池中有很好的应用前景。然而,机械强度差、与电极活性物质接触时的界面阻抗大和电化学窗口不够宽是制约锂无机固体电解质用于锂离子电池的主要障碍。因此,如何进一步优化无机固体电解质材料正在成为锂离子电池电解质的一个重要研究方向。

1. 锂陶瓷电解质

锂陶瓷固体电解质的种类很多,从结构上看,主要包括 NASICON 结构的锂陶瓷电解质、钙钛矿型锂陶瓷电解质、LISICON 型锂陶瓷电解质、 Li_3N 型锂陶瓷电解质、锂化 BPO_4 导锂陶瓷电解质和以 Li_4SiO_4 为母体的锂陶瓷电解质等。从导电性能上可分为一维离子导体、二维离子导体($b-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 等)和三维离子导体($\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、LISICON、NASICON 等)。从载流子种类上又可分为单一 Li^+ 导体、电子- Li^+ 混合导体、质子(H^+)- Li^+ 混合导体等。在全固态锂离子电池中多选用 Li^+ 迁移数接近于 1 的单一 Li^+ 导体,以避免电子导电和质子导电对电池性能的破坏。按照使用温度范围不同分为高温离子导体(如 Li_2SO_4 、 Li_4SiO_4 和 LISICON)和低温离子导体(Li_3N 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 等)。

1978 年,麻省理工学院林肯实验室的洪尧本博士(H. Y. - P. Hong)报道了 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 在 300 ℃ 时的电导率为 0.13 S/cm,这在当时是已知所有锂无机固体电解质材料中电导率最高的,并把它称作 LISICON。 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 可认为是 Li_4GeO_4 和 Zn_2GeO_4 的固熔体,其结构平面投影图如图 3-20 所示。在这个结构中有一个坚固的三维阴离子骨架 $[\text{Li}_{11}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4]^{3-}$,是靠 Li^+ 或 Zn^{2+} 把每个 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 键连起来构成的。11 个 Li^+ 分布在两个不同的位置上,其中 4 个

Li^+ 占据 $4c$ 位置(实际上是 Li^+ 和 Zn^{2+} 共同占有, Li^+ 占有率为 98.1%), 7 个 Li^+ 与 Zn^{2+} 共同占据 $8d$ 位置。余下的 3 个 Li^+ 按统计分布占据在 $4c$ 和 $4a$ 位置上($4c$ 位置占有率约为 55%, 而 $4a$ 位置占有率约为 16%, 其余为空隙)。这 3 个 Li^+ 的温度因子异常高, 表明它们是可迁移的。

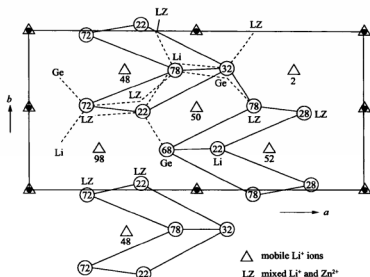


图 3-20 LISICON 结构的平面投影图

2. 玻璃态锂无机固体电解质

玻璃态氧化物锂无机固体电解质是由网络形成氧化物(SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等)和网络改性氧化物(如 Li_2O 等)组成的, 在低温下为动力学稳定体系, 网络形成物形成强烈的相互连接的巨分子链, 并且为长程无序, 网络改性物与网络形成物发生化学反应打破巨分子链中的氧桥, 降低巨分子链的平均长度, 在其结构中只有 Li^+ 能够移动, 决定着玻璃态锂无机固体电解质的导电性。这类材料容易制成微电池中的薄膜电解质, 对金属锂和空气稳定, 但是离子电导率低, 室温下仅有 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。

掺杂效应导致玻璃固体电解质性能改善的原因可以从其玻璃产物的结构分析中找到证据, 图 3-21 中虚线部分的结构单元中的硅原子同时与非桥接 S 及桥接 O 原子相连接(黑的圆点代表 Li^+), 这种像 $\text{SiO}_4\text{S}_{n-n}$ ($n=1, 2, 3$) 一样的四面体结构单元在晶态材料中从未发现过, 表明掺杂 Li_3PO_4 后, 在玻璃体形成的 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{SiS}_2$ 结构中部分氧取代了硫, 形成 Si_2O 键, 从而产生了只有 1 个桥接硫原子的硅原子, 使玻璃形成网络中的锂离子浓度增加了; 另外, 氧原子选择性地占据了玻璃形成网络的桥接位置, 而更多硫原子则位于非桥接位置。由于硫的极化率比氧大, 降低了锂离子与玻璃形成网络之间的相互作用。由此, 相对烧结材料而言, 玻璃稳定性的提高是因为其结构中产生了 $\text{SiO}_4\text{S}_{n-n}$ ($n=1, 2, 3$) 四面体结构单元, 与非桥接 S 及桥接 O 原子的同时连接导致电导率的提高, 氧原子占据桥接位置有利于网络结构的稳定。因此, 硫化物及氧硫化物玻璃固体电解质如果能够解决好制备过程中 S^{2-} 的氧化问题, 是很有应用前景的。

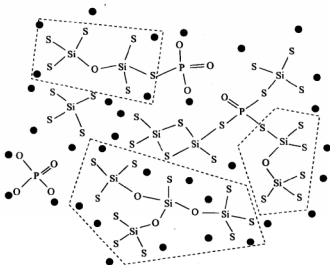


图 3-21 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 硫化物玻璃的结构模型

3.6 锂离子电池的生产流程

图 3-22 为有机液体作为电解质的锂离子电池生产过程。

首先从电极说起,将电极活性物质(如 LiCoO_2 、MCMB)、导电炭黑与溶于 N -甲基吡咯烷酮的胶黏剂(如 PVDF)溶液混合得到浆状物,然后用涂布机涂布在集流体铝箔两面,干燥。由于锂离子电池对正极、负极材料的比例有严格要求,因此浆料的制备和涂布工艺非常重要,必须严格控制精度和准确性。

(1) **材料预处理与浆料搅拌工艺** 电池原材料的预处理及电极浆料搅拌工艺是锂离子电池生产的第一个环节,其中重要的是正、负极浆料的搅拌。要求把电池活性材料和黏料在有机溶剂中进行高度分散,形成均匀的高黏度聚合物浆体。

(2) **电极膜的制备** 锂离子电池极片涂布时与一般的涂料涂布明显不同:浆料湿涂层较厚;浆料为非牛顿高黏性流体。相对于一般涂布产品而言,虽然速度不快,但极片涂布精度要求高,厚度偏差要求约 $3\text{ }\mu\text{m}$,这对涂布设备提出了较高的要求。锂离子电池正极、负极涂膜的制备过程如图 3-23 所示。

聚合物锂离子电池的生产流程如图 3-24 所示。集流体分别为 Al 网(正极)和 Cu 网(负极)。通过热辊,将增塑的聚合物 PVDF-HFP 进行熔融,然后夹在电极之间,成为一个组件。然后将组件放在有机溶剂中,把增塑剂(如邻苯二甲酸二丁酯)浸泡出来,再把组件在有 Al 层的塑料中,减压加热然后注入电解质,形成凝胶。其中最主要的工艺如下:①电极材料的预处理与电极浆料搅拌工艺;②电极制膜及分切工艺;③单体电池的组装;④电池的化成工艺。

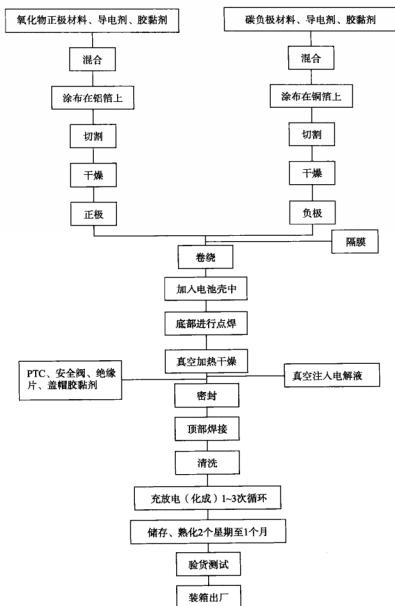


图 3-22 锂离子电池生产流程

3.7 锂离子电池发展趋势

作为高性能二次电池，锂离子电池已经在消费电子领域得到了广泛应用，其在市场中所占份额也逐年递增。目前，锂离子电池主要应用在无线信息通信办公产品，如移动电话、笔记本电脑；数字娱乐产品，如数码相机和数码摄像机、个人数字助理(PDA)、便携式音乐和多媒体播放器(MD、CD、DVD、MP3、MP4)和电子图书等。

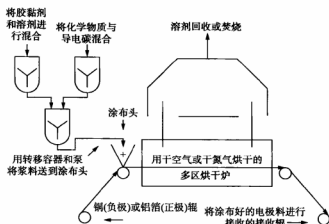


图 3-23 锂离子电池正极、负极涂膜的制备过程

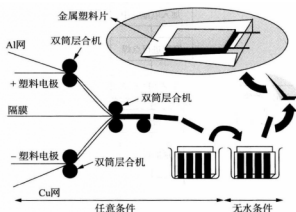


图 3-24 聚合物锂离子电池的生产流程

一方面,上述领域仍然在飞速发展,功能增强的电子器件对二次电池性能有了更高的要求。另一方面,锂离子电池的应用领域也在迅速扩大。不同的应用领域对电池性能的要求并不一样。锂离子电池的应用指标主要包括能量密度、功率密度、循环性、安全性、温度特性和价格等。目前的单一电池体系还无法同时将所有指标做到最高。因此,针对不同需求,研究对性能指标侧重点不同的锂离子电池,是未来的发展趋势。具体而言,锂离子电池正朝着五个方向发展。

(1) **高能量密度电源** 主要应用在无线信息通信办公产品和数字娱乐产品上。对于该类电池而言,提高电池的能量密度是关键。目前锂离子电池的能量密度为 $150 \sim 200 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$,期望的电池能量密度高于 $200 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 。此类电池,100%充放电深度下期望电池的循环性在 $300 \sim 1000$ 次(指容量保持率在 70%),功率密度在 $200 \sim 1000 \text{ W/kg}$ 即可。由于电池功率密度较低,对安全性、工作温度范围 and 价格的要求不是很苛刻。对于一些军事用途,循环性的要求还可以进一步降低。

(2) **高功率动力电源** 主要应用在交通运输工具、无绳电动工具、其他大功率器件上。对于该类电池而言,电池的功率密度特性更重要。目前锂离子电池的功率密度可以达到 $800 \sim 1500 \text{ W/kg}$,

今后发展的目标为 $2\,000\sim 10\,000\text{ W/kg}$ 。这样的功率要求,现在只有超级电容器可以达到,但是其能量密度小于 $10\text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。而目前开发的锂离子电池在高功率状态使用时,能量密度可以保持在 $40\sim 60\text{ W}\cdot\text{h/kg}$,具有明显的优势。随着混合动力车和电动汽车的普及,对于高功率电池的需求十分迫切。如果上述发展目标能够实现,将可以在各类应用中取代目前的铅酸电池、Ni-Cd 电池、超级电容器等,以提高能量的利用效率,减小对环境的压力。此类电池应用时的自然环境多种多样,开发电池时必须满足对安全性、温度特性、价格、自放电率方面较高的要求。

(3) **长寿命储能电池** 主要应用如后备电源(UPS),电站电网调峰用电源,与太阳电池、燃料电池、风力发电配套的分散式独立电源体系中的储能电池等。这方面的应用希望电池的使用寿命达到 $10\sim 20$ 年,免维护,性能稳定,价格低廉。由于对电池的体积和重量没有严格的要求,因此对单体电池功率密度和能量密度的追求没有前两类高。但对电池的循环寿命、温度特性和自放电率有较高的要求。目前,应用在这些方面的锂离子电池还处于实验室研发阶段。

(4) **微小型锂离子电池** 随着纳、微电子器件的发展,未来对微型二次电池会有一定的需求,如利用在无线传感器、微型无人机、植入式医疗装置、智能芯片、微型机器人、集成芯片上。此类电池,根据应用的不同对电池性能指标的要求可能不一样。但由于维护困难,对稳定性、寿命有很高的要求。利用目前的微加工技术,实现锂离子电池的微小型化,将不会太遥远。

(5) **高能量密度、高功率密度锂离子电池** 实际上,人们对既能保持高的能量密度,又能拥有高的功率密度以及好的循环性的二次电池十分渴望。这样的电池,可以用在以二次电池为唯一能源的电动汽车、电动自行车或摩托车、无人机、数字化士兵系统电源、高度集成的多媒体信息处理系统电源等上,对于锂离子电池而言,这要求电极材料既能容纳大量的锂离子,又能允许锂离子高速嵌入脱出,并能保持结构稳定性。这些应用对材料开发提出了很高的要求。

思考题

- [1] 说明锂离子电池的工作原理及其充放电过程中的电极反应。
- [2] 说明锂离子电池负极材料的要求及其结构特点。
- [3] 说明锂离子电池正极材料的要求及其结构特点。
- [4] 说明锂离子电池电解质的技术要求。

参考文献

- [1] 王占国,陈立泉,屠海令. 中国材料工程大典-信息功能材料(下). 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 雷永泉. 新能源材料. 天津:天津大学出版社,2002.
- [3] 吴宇平,戴晓兵,马军旗. 锂离子电池-应用与实践. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 艾德生,高喆. 新能源材料-基础与应用. 北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 李建保,李敬锋. 新能源材料及其应用技术. 北京:清华大学出版社,2005.



燃料电池材料

本章内容提要

燃料电池是一种把燃料和电池两种概念结合在一起的装置。它是一种电池,但不需用昂贵的金属而只用便宜的燃料来进行化学反应。目前,燃料电池按电解质划分已有6个种类得到了发展,即碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)、磷酸盐型燃料电池(phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(molten carbonate fuel cell, MCFC)、固体氧化物型燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)、固体聚合物燃料电池(solid polymer fuel cell, SPFC,又称为质子交换膜燃料电池,proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)及生物燃料电池(BEFC),本章主要介绍前五种电池。

4.1 概述

简单地讲,燃料电池(fuel cell)是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。将燃料和空气分别送入燃料电池,电就被奇妙地生产出来了。它从外表上看有正负极和电解质等,像一个蓄电池,但实质上它不能“储电”而是一个“发电厂”。燃料电池的概念是1839年G. R. Grove提出的,至今已有大约170年的历史。

燃料电池(FC)是一种在等温下直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效(50%~70%)而又环境友好地转化为电能的发电装置。它的发电原理与化学电源一样,是由电极提供电子转移的场所。阳极进行燃料(如氢)的氧化过程;阴极进行氧化剂(如氧等)的还原过程。导电离子在将阴、阳极分开的电解质内迁移,电子通过外电路做功并构成电的回路。但是FC的工作方式又与常规的化学电源不同,更类似于汽油、柴油发电机。它的燃料和氧化剂不是储存在电池内,而是储存在电池外的储罐中。当电池发电时,要连续不断地向电池内送入燃料和氧化剂,排出反应产物,同时也要排出一定的废热,以维持电池工作温度恒定。FC本身只决定输出功率的大小,储存的能量则由储罐内的燃料与氧化剂的量共同决定。至今已开发了多种类型的FC,按电解质的不同分类见表4-1。

表4-1 燃料电池的类型与特征

类型	电解质	导电离子	工作温度/℃	燃料	氧化剂	技术状态	可能应用领域
碱性	KOH	OH ⁻	50~200	纯氢	纯氧	高度发展,高效	航天,特殊地面应用
质子交换膜	全氟磺酸膜	H ⁺	室温~100	氢气,重整氢	空气	高度发展,需降低成本	电动汽车,潜艇推动,可移动动力源
磷酸	H ₂ PO ₄	H ⁺	100~200	重整气	空气	高度发展,成本高,余热利用价值低	特殊需求,区域性供电

续表

类型	电解质	导电离子	工作温度/℃	燃料	氧化剂	技术状态	可能应用领域
熔融碳酸盐	$(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$	CO_3^{2-}	650~700	净化煤气, 天然气, 重整气	空气	正在进行现场实验, 需延长寿命	区域性供电
固体氧化物	氧化钇稳定的氧化锆	O^{2-}	900~1 000	净化煤气, 天然气	空气	电池结构选择, 开发廉价制备技术	区域性供电, 联合循环发电

4.1.1 几种燃料电池的研究现状

1. 碱性氢氧燃料电池

由于碱性氢氧燃料电池(AFC)技术的高度发展, 此种电池已成功应用于航天飞行中。AFC用于载人航天飞行时, 电池反应生成的水经过净化可供宇航员饮用; 供氧分系统还可与生命保障系统互为备份。美国已成功地将 Bacon 型 AFC 用于阿波罗(Apollo)登月飞行; 石棉膜型 AFC 用于航天飞机, 作为机上主电源。德国西门子公司开发了 100 kW AFC 并在艇上试验, 作为不依赖空气(AIP)的动力源已并获成功。

我国早在 20 世纪 60 年代末就进行了 AFC 研究, 70 年代经历了研制 FC 的高潮。已研制成功两种石棉膜型、静态排水的 AFC。A 型电池以纯氢、纯氧为燃料和氧化剂, 带有水的回收与净化分系统; B 型电池以 N_2H_4 分解气(H_2 含量大于 65%)为燃料, 空气氧为氧化剂。这两种 AFC 电池系统均通过了例行的航天环境实验。此外, 还进行了 Ba-con 型和石棉膜型动态排水 AFC 研究, 研制成功了动态排水石棉膜型 AFC 电池系统。

国内外几种航天用燃料电池的主要技术性能见表 4-2。

表 4-2 国内外几种航天用燃料电池的主要技术性能

FC 类型		酸性离子膜型(Gemini 飞行)	碱性培根型(Apollo 飞行)	碱性石棉膜型(Shuttle 飞行)	碱性石棉膜型 A 型(大连化物所)	碱性石棉膜型 B 型(大连化物所)	碱性石棉膜型 4001(天津电源所)
输出功率/(千瓦/台)	正常	0.25	0.60	7.0	0.25~0.60	0.2~0.3	0.3~0.5
	峰值	1.05	1.42	12.0	0.8~1.0	0.4~0.6	0.7
工作电压/V		23.3~26.5	27~31	27.5~32.5	28±2	28±2	28±2
整机重量/kg		30	110	91	40	60	50
整机体积/ cm^3		d30.48 L60.96	d57 L112	101×35×38	22×22×90	39×29×57	50 000
寿命/h		400	1 000	2 000	>450	>1 000	>500
电池工作温度/℃		38~82	200	85~105	92±2	91±1	87±1
氢氧工作压力/MPa		—	0.35	0.418	0.15±0.02	0.13±0.18	0.2±0.015
氢气纯度/%					>99.5	≥65 ^②	99.95
电极工作电流密度/(mA/cm^2) ^②		50~100	—	66.7~450	100	75	125
电解质 KOH 浓度/%		—	45	30~50	40	40	
排水方式			动态	动态	静态	静态	动态
启动次数					>10	>10	>10

① 肼分解气。

② 正常输出功率时的数据。

我国在 20 世纪 70 年代曾组装了 10 kW、21 kW 以 NH_3 分解气为燃料的电池组,并进行了性能测试。80 年代研制成功了千瓦级水下用 AFC,其主要特征见表 4-3。

表 4-3 千瓦级水下用 AFC 电池组特征

项 目	性能与指标	项 目	性能与指标
电池组输出功率/kw	1	H_2/O_2 工作压力/MPa	0.15
单池节数	40	碳酸氢气压力/MPa	0.10
电池组尺寸	40cm×30cm×21cm	电池工作温度/℃	60~100
电池组重量/kg	55	碱液浓度(质量分数)	30%~40%
电池组输出电流/A	25~35	启动升温功率/W	500
电极工作电流密度/(mA/cm ²)	87~122	电池启动升温时间/h	≤1.5
电液输出电压/V	35~33	电池停工所需时间/h	≤0.5
氢气纯度/%	>99.9	碱泵功耗/W	≤30
氧气纯度/%	>99.5		

在 20 世纪 70 年代我国曾试制以 NH_3 分解气为燃料的 200 W AFC 电池系统,并进行了实验,此外,还进行了多孔气体扩散电极模型研究。

美国一直在改进航天用 AFC,同时还开发了再生氢氧燃料电池(RFC),拟作为高效储能电池用于空间站和太空开发,以代替二次化学电源。我国在 90 年代初开始进行跟踪与探索研究。

2. 磷酸型燃料电池

磷酸型燃料电池(PAFC)利用天然气重整气体为燃料,空气作氧化剂,以浸有浓 H_3PO_4 的 SiC 微孔膜作电解质, Pt/C 为电催化剂,产生的直流电经直交变换以交流形式供给用户。50~200 kW PAFC 可供现场应用,1 000 kW 以上的可在区域性电站应用。日本东京 4 500 kW PAFC 电厂已经成功运行,不但推进了民用 FC 发展,而且加速了 PAFC 的实用化。据报道,目前有 91 台 200 kW FC25 正在北美、日本与欧洲运行,最长的已经运行了 37 000 h。实际应用表明,PAFC 是高度可靠的电源,可作为医院、计算机站的不间断电源。

由于 PAFC 热效率仅有 40% 左右,余温仅 200 ℃,利用价值低;又因为它的启动时间长,不适于作移动动力源。因此,近年来国际上对它的研究工作逐渐减少,寄希望于批量生产,降低售价。

我国还进行了 $\text{Pt}_3(\text{FeCo})/\text{C}$ 氧还原电催化剂的研究,并提出了 Fe、Co 对 Pt 的锚定效应。

3. 质子交换膜型燃料电池

质子交换膜型燃料电池(PEMFC)是以全氟磺酸型固体聚合物为电解质,以 Pt/C 或 Pt-Ru/C 为电催化剂,以氢或净化重整气为燃料,以空气或纯氧为氧化剂。它特别适于作可移动动力源,是电动汽车和 AIP 推进潜艇的理想电源之一,也是军民通用的可移动动力源。

20 世纪 60 年代,美国首先将 PEMFC 用于 Gemini 宇航飞行。但由于结构材料昂贵和铂黑用量大而阻碍了它的发展。直到 1983 年,加拿大国防部又资助 Ballard 公司发展 PEMFC,至今已取得突破性进展,电池组的比功率已达 1 000 W/L、700 W/kg,超过了 DOE(美国能源部)和 PNGV(partnership for a new generation vehicle)制定的电动汽车指标,受到世界各发达国家和各大公司的高度重视,并投巨资发展这一技术。美国三大汽车公司(GM、Ford、Chrysler)均在 DOE 资助下发展 PEMFC 电动汽车,德国的 Daimler-Benz 和日本的 Toyto motor 等也在发展

PEMFC 电动汽车。加拿大 Ballard 研制了 5 kW (MK5)、10 kW (MK513) 电池组,性能见表 4-4。

表 4-4 加拿大 Ballard 公司 PEMFC 电池性能

名 称	MK5	MK513
功率/kW	5	10
电压/V	61	30
电流/A	82	330
燃料	纯氢	纯氢
氧化剂	空气	空气
气体工作压力/MPa	0.3	0.4
工作温度/℃	70	70
冷却剂	水	水
电池组合/kg	125	100
膜	Nafion117	Nafion115
效率/%	50	58
单电池数目	100	43
比功率/(W/kg)/(W/L)	40/50	100/130

Ballard 公司还用 MK513 组装 200 kW (275 hp) 电动汽车发动机,以高压氢为燃料,装备了“零”排放电动汽车试验样车,最高时速和爬坡能力均与柴油发动机一样,加速性能还优于柴油发动机。

我国从 1995 年开始利用 AFC 技术积累全面开展了 PEMFC 研究,先后进行了 3~20 nm Pt 电催化剂、Pt/C 电催化剂、碳纸、碳布扩散层、电极制备技术的研究以及膜电极三合一制备条件的优化并建立了模型,还研究了电极内气体分布和膜电极三合一内水分布与传递,并设计了金属双极板,解决了电池组内增湿、密封、组装等技术问题。采用 Dupont 公司 Nafion117 膜组装 140 cm² 单池,当工作电流密度为 500~600 mA/cm² 时,工作电压为 0.05~0.65 V,输出功率密度大于 0.35 W/cm²。我国先后组装了 4 节 100~200 W、8 节 200~300 W、35 节 1 000~1 500 W 电池组,经过几十次启动停工循环及近千小时运行,证明电池性能稳定。

35 节 1 000 W~1 500 W 级 PEMFC 电池组的特征见表 4-5。

表 4-5 kW 级 PEMFC 电池组的特征

项 目	性能与指标	项 目	性能与指标
电池组输出功率/kW	1~1.5	H ₂ 纯度/%	>99.0
单池节数	35	H ₂ /O ₂ 工作压力/MPa	0.25~0.45/0.30~0.5
电池组输出电流/A	40~69	电池工作温度/℃	室温~100
电极工作电流密度/(mA/cm ²)	300~530	电池启动时间	数秒钟
电池输出电压/V	27~23	电池组能量效率/%	52

我国在 20 世纪 70 年代研究过以聚苯乙烯磺酸膜为电解质的 PEMFC,90 年代初又开展了 PEMFC 跟踪研究,在 Pt/C 电催化剂制备、表征与解析方面进行了广泛工作。目前,还有多家单

位在进行 PEMFC 电池结构、电催化剂与电极制备工艺研究。

4. 熔融碳酸盐型燃料电池

熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)的工作温度在 $650\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以浸有 $(\text{K}, \text{Li})_2\text{CO}_3$ 的 LiAlO_2 隔膜为电解质。电催化剂无需使用贵金属, 以雷尼镍和氧化镍为主, 可用净化煤气或天然气为燃料。100~1 000 kW 电厂试验和发展研究主要在美国、日本和西欧进行。

美国从事 MCFC 研究的有国际燃料电池公司(IFC)、煤气技术研究所(IGT)和能量研究公司(ERC)。ERC 已具备年产 2 MW~5 MW 外公用管道型 MCFC 的能力, 正在进行 3 个电极面积为 0.65 m^2 、244 个单池组成的 123 kW MCFC 试验运行。由 IGT 创立的熔融碳酸盐动力公司(MCP)已具备年产 3 MW MCFC 的能力, 正在进行电极面积为 1.06 m^2 、250 kW 的电厂试验。1995 年 ERC 在加州建立了 2 MW 试验电厂。为了尽早实现 MCFC 商业化, 在 DOE 资助下, ERC 和 MCP 正在分别进行 5 年的 MCFC 商业开发计划。ERC 拟建立一个系统更简单、造价更低、可以使用多种燃料的标准化 2 MW 内重燃 MCFC 电厂作为商业化样板。MCP 将建立一个以天然气为燃料、加压外重整的 MCFC 商业化原型电厂。

日本 1994 年分别由日立和石川岛播磨重工业完成两个 100 kW、电极面积为 1 m^2 的加压外重整 MCFC。由中部电力公司制造的 1 MW 外重整 MCFC 正在川越火力发电厂安装, 若以天然气为燃料, 预计热效率大于 45%, 运行时间大于 5 000 h。由三菱电机与美国 ERC 合作研制的内重整 30 kW MCFC 已运行 10 000 h; 三洋公司研制了 30 kW 内重燃 MCFC。

在西欧, 德国 MTU 宣布在解决 MCFC 性能衰减和电解质迁移方面已取得突破。该公司开发的至今世界上最大的 280 kW 单组电池正在运行。在荷兰, 由欧共体组织并负责实施的为期 5 年的发展计划, 拟建立两个 250 kW 外重整 MCFC, 分别以天然气和净化煤气为燃料。意大利正与西班牙合作开发 100 kW MCFC。这项命名为 Molcare 的计划得到了欧共体、意大利和西班牙政府的支持。

我国从 1993 年开始进行 MCFC 研究。这些研究包括: LiAlO_2 粉料的制备方法, LiAlO_2 隔膜的制备, 以烧结 Ni 为电极组装了 28 cm^2 、 110 cm^2 单池, 对单池电性能进行了全面测试。单池经 5 次启动停工循环, 性能无衰减, 单池工作电流密度为 100 mA/cm^2 时电压为 0.95 V, 125 mA/cm^2 时输出功率密度达到 114 mW/cm^2 , 燃料利用率为 80% 时电池能量转化效率为 61%。现在正在进行组合电池研究。

国内已进行或正在进行的研究还包括 Nb 改性的 Ni 电极耐蚀性和电催化性能研究, 晶间化合物作 MCFC 阳极, 梯度材料作阴极以及 316 不锈钢改质与表面改性的研究。

5. 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池(SOFC)采用氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)为固体电解质, 镧掺杂的锰酸镧(LSM)为空气电极, Ni-YSZ 为阳极的全固态陶瓷结构。它的工作温度高达 $900\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 易与煤气化和燃气轮机等构成联循环发电。至今已开发了管式、平板式与瓦楞式等多种结构形式的 SOFC。

美国 Westinghouse 电气公司从 20 世纪 80 年代开始研究管型 SOFC, 1992 年两台 25 kW 管型 SOFC 分别从日本大阪、美国南加州进行了几千小时试验运行。从 1995 年起, 采用空气电极作支撑管, 取代由 CaO 稳定的 ZrO_2 支撑管, 不但简化了 SOFC 结构, 而且电池功率密度提高了近 3 倍。正在建造的 100 kW 管式 SOFC 系统的电池设计效率为 50%, 热利用率为 25%, 能量总利用率为 75%。

德国从 1992 年起重点发展了平板式 SOFC, 至今功率已超过 10 kW, 居世界领先地位。

丹麦与澳大利亚分别进行了平板式 SOFC 开发,日本也在进行平板式 SOFC 开发,功率已达千瓦级。

我国从 1995 年开始进行 SOFC 研究,先后研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 电极氧还原动力学、氧空位生成动力学。目前已掌握了 SOFC 的 Ni-YSZ 阳极、LSM 阴极制备方法和高温无机密封技术,并组装了平板式 SOFC 单电池,功率密度达到 $0.10\text{ W}/\text{cm}^2$ 。现在在进行薄膜型 YSZ 固体电解质制备工艺开发。

我国还进行了 $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 导电性能的研究,目前正在进行 YSZ 电解质制备和平板式 SOFC 研究。此外,还在 1995 年引进了俄罗斯 20~30 W 块状叠层式 SOFC 电池组,并建立了评价装置,进行了寿命试验。在这一工作基础上,研制成功了新型块状 SOFC,并已申请了专利。

4.1.2 前景与挑战

AFC 已在载人航天飞行中成功应用,并显示出巨大的优越性。由表 4-2 可知,我国研制的航天用 AFC 与美国同类型航天用 AFC 相比差距很大。为适应我国宇航事业发展,应改进电催化剂与电极结构,提高电极活性;改进石棉膜制备工艺,减薄石棉膜厚度,减小电池内阻,确保电池可在 $300\sim 600\text{ mA}/\text{cm}^2$ 条件下稳定工作,并大幅度提高电池组比功率和加强液氢、液氧容器研制。

RFC 是在空间站用的高效储能电池,随着宇航事业和太空开发的进展,尤其需要大功率储能电池(几十到几百千瓦)时,会更加展现出它的优越性。这方面的研究国内刚刚起步,应把研究重点放在双效氧电极的研制上,力争在电催化剂与电极制备方面取得突破,为 RFC 工程开发奠定基础。

高比功率和比能量、室温下能快速启动的 PEMFC 作为电动车动力源时,动力性能可与汽油、柴油发动机相比,而且是与环境友好的动力源。当以甲醇重整制氢为燃料时,每公里的能耗仅是柴油机的一半,与斯特林发动机、闭式循环柴油机相比,具有效率高、噪声低和低的红外辐射等优点;在携带相同重量或体积的燃料和氧化剂时,PEMFC 的续航力最大,比斯特林发动机长一倍。百瓦至千瓦的小型 PEMFC 还可作为军用、民用便携式电源和各种不同用途的可移动电源,市场潜力十分巨大。

尽管 PEMFC 具有高效、与环境友好等突出优点,但目前仅能在特殊场所应用和试用。若作为商品进入市场,必须大幅度降低成本,使生产者和用户均能获利。若作为电动车动力源,PEMFC 造价应能和汽油、柴油发动机相比;若作为各种便携式动力源,造价必须与各种化学电源相当。

在降低 PEMFC 成本方面,国际上至今已取得突破性进展。由于在电催化剂和电极制备工艺方面的改进,尤其是电极立体化工艺的发明,已使 PEMFC 电池用 Pt 量从 MK5 的 $13\sim 8\text{ g}/\text{kW}$ 降到小于 $1\text{ g}/\text{kW}$ 。Ballard 在降低膜成本方面也取得了突破性进展,其开发的氟苯乙烯聚合物膜的运行寿命已超过 4 000 h,而膜成本仅 $50\text{ \$}/\text{cm}^2$ 。为降低双极板制造费用,国外正在开发薄涂层金属板、石墨板铸压成型技术和新型电池结构。

为加速我国 MCFC 开发,应当充分利用我国的资源优势,深入研究低 Pt 含量合金电催化剂和电极内 Pt 与 nafion 最佳分布,进一步提高 Pt 利用率和降低 Pt 用量,开发金属表面改性与冲压成型技术,廉价的、部分氟化、含多元磺酸基团的质子交换膜,甲醇、汽油等氧化重整制氢技术,以及抗 CO 中毒的阳极催化剂。

能以净化煤气和天然气为燃料的 PEMFC 和 SOFC 的发电效率高达 $55\%\sim 65\%$,而且还可

提供优质余热用于联合循环发电。这是一类优选的区域性供电电站,热电联供时,燃料利用率高达 80% 以上。它与各种大型中心电站的关系颇类似个人电脑与大型中心计算机的关系,两者互为补充。在 21 世纪,这种区域性、与环境友好的高效发电技术有望发展成为一种主要的供电方式。

在国外对 MCFC 进行 100~1 000 kW 电厂工程试验的同时,正在深入研究改进电池基本材料——隔膜、电极与双极板在电池工作条件下[650℃~700℃,(K、Li)₂CO₃]的耐腐蚀性能,以便将其寿命从现在的 1 万小时至 2 万小时延长到 4 万小时以上,使 MCFC 电厂的建造费用与大型现代化火电厂相当。我国利用丰富的稀土资源,在 MCFC 电池材料方面的研究取得了突破。

对于 SOFC,应主攻中温(800~850℃)SOFC 电池,以减少 SOFC 对材料的要求。途径之一是制备薄(小于 35 μm)而致密的 YSZ 膜;二是探索新型中温固体电解质,加速 SOFC 发展。

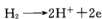
4.2 质子交换膜型燃料电池

4.2.1 质子交换膜型燃料电池简介

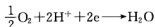
1. 原理

质子交换膜型燃料电池(PEMFC)以全氟磺酸型固体聚合物为电解质,以 Pt/C 或 Pt-Ru/C 为电催化剂,以氢或净化重整气为燃料,以空气或纯氧为氧化剂,并以带有气体流动通道的石墨或表面改性金属板为双极板。

PEMFC 中的电极反应类同于其他酸性电解质燃料电池。阳极催化层中的氢气在催化剂作用下发生电极反应。



产生的电子经外电路到达阴极,氢离子经电解质膜到达阴极。氧气下氢离子及电子在阴极发生反应生成水,即



生成的水不稀释电解质,而是通过电极随反应尾气排出。

由图 4-1 可知,构成 PEMFC 电池的关键材料与部件为电催化剂、电极(阴极与阳极)、质子交换膜、双极板材料及其流场设计。

2. 特点与用途

PEMFC 除具有燃料电池一般特点(如能量转化效率高、环境友好等)外,还具有可在室温下快速启动、无电解液流失、水易排出、寿命长、比功率与能量高等突出特点。因此它特别适于作可移动动力源,是电动汽车和 AIP 推进潜艇的理想候选电源之一,是军民通用的可移动动力源,也是利用氯碱厂副产品氢气发电的最佳候选电源。在未来以氢作为主要燃料载体的氢能时代,PEMFC 是最佳的家庭动力源。

4.2.2 电催化剂

1. 电催化

电催化是使电极与电解质界面上的电荷转移反应得以加速的催化作用,可视作复相催化的一个分支。它的主要特点是电催化反应速度不仅由电催化剂的活性决定,还与双电层内电场及电解质溶液的本性有关。

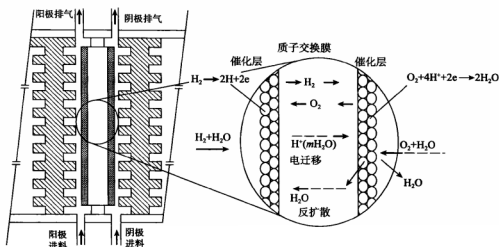


图 4-1 PEMFC 工作原理

由于双电层内的电场强度很高,对参加电化学反应的分子或离子具有明显的活化作用,反应所需的活化能大大降低。所以,大部分电催化反应均在比通常化学反应低得多的温度下进行。例如,在铂黑电催化剂上可使丙烷于 150~200 °C 完全氧化为二氧化碳和水。

由电极过程动力学可知,对任一基元电极过程,有下述关系:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_e + \eta \quad (4-1)$$

$$i = i_0 \left[e^{(1-\beta)\alpha F/RT} - e^{-\beta\alpha F/RT} \right] \quad (4-2)$$

式中, $\Delta\varphi$ 为电极的平衡电势; $\Delta\varphi_e$ 为电极电位; η 为过电位(原电池为负,电解池为正); i 为电流密度; i_0 为交换电流密度; β 为对称因数。由上述方程式可知,过电位 η 为电流产生的驱动电位,可通过改变 η 来改变电催化反应的速度。通常,当 η 改变 100 mV 时,反应速度即有几个数量级的变化。

由于电化学反应必须在适宜的电解质溶液中进行,在电极与电解质的界面上必然会吸附大量的溶剂分子和电解质,因而使电极过程与溶剂及电解质本性的关系极为密切。这一点不但导致电极过程比复相催化反应更为复杂,而且在电极过程动力学的研究中,复相催化研究行之有效的研究工具的使用也受到了限制。近年来发展了一些研究电极过程较为有效的方法,如电位扫描技术、旋转圆盘电极技术和测试在电化学反应过程中电极表面状态的光学方法等。

电催化剂与复相催化剂一样,要求对特定的电极反应有良好的催化活性、高选择性、还要求能耐电解质的腐蚀,并有良好的导电性能。因此,在一段时间内,较为满意的电催化剂仅限于贵金属,如铂、钯及其合金。

在开发与深入研究燃料电池的过程中,曾相继发现并重点研究了雷尼镍、硼化镍、碳化钨、钠钨青铜、尖晶石型与钙钛矿型半导体氧化物、各种晶间化合物、过渡金属与卟啉、酞化菁的配合物等电催化剂。电催化剂的种类已大大增加,成本也可能下降。

2. 电催化剂的制备

至今,PEMFC 所用电催化剂均以 Pt 为主催化剂组分。为提高 Pt 的利用率, Pt 均以纳米级高分散地担载到导电、抗腐蚀的碳担体上。所选碳担体以炭黑或乙炔黑为主,有时它们还要经高

温处理,以增加石墨特性。最常用的担体为 VulcanXC-72R 碳,其平均粒径约 30 nm,比表面积约为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

采用化学方法制备 Pt/C 电催化剂的原料一般用铂氯酸。制备路线分为两大类:一是先将铂氯酸转化为铂的配合物,再由配合物制备高分散 Pt/C 电催化剂;二是直接从铂氯酸出发,用特定方法制备 Pt 高分散的 Pt/C 电催化剂。为提高电催化剂的活性与稳定性,有时还加入一定量的过渡金属,制成合金型(多为共熔体或晶间化合物)电催化剂。为了提高在低温工作的 PEMFC 阳极电催化剂抗 CO 中毒的性能,多采用 Pt-Ru/C 贵金属合金电催化剂。下面以三个专利为例阐述高分散 Pt/C 电催化剂的制备方法。

Prototech 公司 1977 年申请专利 US 4044193,提出了先制备 Pt 的亚硫酸根配合物的方法。先用碳酸钠溶液中和铂氯酸溶液,生成橙红色 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{Cl})_6$ 溶液,再用亚硫酸氢钠调节溶液 pH 值至 4,溶液先转为淡黄色直至无色,再加入硫酸钠调节 pH 值至 7,即生成白色沉淀。此沉淀物中 1 个铂原子与 6 个钠原子、4 个 SO_3^- 基团相结合。将其与水调成溶浆,经两次与氢型离子交换树脂进行交换,可制得亚硫酸根配合铂酸化合离子。经分析确认,该配合离子仅含有 H、O、Pt、S,无氯存在。其中 Pt、S 原子比为 1:2,硫以亚硫酸根形式存在,该配合离子是三价的,两个 H^+ 时表现为强酸,一个时为弱酸。在空气中于 135°C 加热这一配合离子,得到黑色、玻璃状态的物质。将它分散在水中,即制得胶体状态 Pt 溶胶,Pt 粒子绝大部分在 $1.5\sim 2.2 \text{ nm}$ 。将其按一定比例担载在碳担体上如 XC-72R,即制得高分散的 Pt/C 电催化剂。

Johnson Matthey 公司在专利 US 5068161 中提出了碳载 Pt 合金(合金元素以 Cr、Mn、Co、Ni 为主)的电催化剂制备方法。电催化剂 Pt 含量为 20%~60%(质量分数),Pt 与合金元素的比一般在 65:35 与 35:65 之间,电化学比表面积大于 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该专利制备电催化剂的方法是,先将金属化合物如铂氯酸、金属硝酸盐或氯化物等溶于水,再加入载体碳的水基溶浆,有时还加入碳酸氢钠,可用肼、甲醛、甲酸作还原剂将金属沉积在碳载体上。将沉淀物过滤、洗涤、干燥,然后在惰性或还原气氛下于 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 进行热处理,即制得高活性的 Pt 合金电催化剂。Pt-Ni/C 电催化剂制备的一种具体方法是:将 37.0 g 乙炔黑加入 2000 mL 去离子水中,搅动 15 min,制备均匀溶浆,将 34.45 g 碳酸氢钠加入溶浆中,搅动 5 min,加热溶浆至 100°C 并保持沸腾 30 min;再将 10 g 铂氯酸溶液加至 100 mL 去离子水中,5 min 内加入运载碳溶浆中,溶浆煮沸 5 min;将溶于 75 mL 去离子水中的 3.01 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 10 min 内加至上述溶浆中,煮沸 2 h;在 10 min 内将 75 mL 去离子水稀释的 7.8 mL 甲酸加入上述溶浆中,煮沸 1 h,过滤、洗涤至无氯离子,滤饼于 80°C 真空干燥,再在 930°C 氮气气氛下处理 1 h,即制得 20%(质量分数) Pt、6%(质量分数) Ni 和 Pt:Ni 原子比为 50:50 的 Pt-Ni/C 合金电催化剂。

我国专利中的一种 Pt/C 电催化剂制备方法是:以 VulcanXC-72R 为载体、铂氯酸为原料、甲醛为还原剂。其特点是以高比例的异丙醇为溶剂,以改善 Pt 分散度,并在惰性气氛下进行还原,防止受氧影响而产生大晶粒 Pt,并用 CO_2 调整 pH 值,加速沉淀。

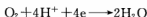
4.2.3 多孔气体扩散电极及制备工艺

1. 多孔气体扩散电极

燃料电池一般以氢为燃料,以氧为氧化剂。由于气体在电解质溶液中的溶解度很低,因此在反应点的反应剂浓度很低。为了提高燃料电池实际工作电流密度,减少极化,需增加反应的真实表面积,此外还应尽可能减少液相传质的边界厚度。多孔气体扩散电极就是在这种要求下研制成功的。它的出现使燃料电池由原理研究发展到实用阶段。多孔气体扩散电极的比表面积不但

比平板电极提高了 3~5 个数量级,而且液相传质层的厚度也从平板电极的 10^{-2} cm 压缩到 10^{-5} ~ 10^{-6} cm,从而大大提高了电极的极限电流密度,减少了浓差极化。如何在多孔气体扩散电极内部保持警惕反应区(通称此区为三相界面)稳定,是十分重要的。在 Bacon 型电池中,是以电极的双孔结构保持三相界面的稳定;而在黏结型多孔气体扩散电极内,是用聚四氟乙烯这类憎水剂(使电极有一定憎水性)形成三相界面并保持稳定。聚四氟乙烯含量一般从百分之几到百分之几十,加入量不能太多,否则影响电极的导电能力。

下面以典型氧化还原反应分析多孔气体扩散电极应具备的基本功能,反应式为:



由电极反应方程可知:为使该反应在电催化剂(如 Pt)处连续、稳定地进行,电子必须传导到反应点,即电极内必须有电子导电通道;反应气(如氧)必须迁移、扩散至反应点,即电极内必须有气体传导通道;还必须有离子(如 H^+)参加反应,即电极内必须有离子通道;对低温电池(如 PEMFC),电极反应生成的液态水必须离开电极,即电极内必须有液态水传导通道。

用 Pt/C 电催化剂制备的 PEMFC 电极,电子通道由 Pt/C 电催化剂承担,电极内加入的防水黏结剂(如 PTFE)是气体通道的主要提供者,Pt/C 催化剂构成的微孔为水的通道,向电极内加入的全氟磺酸树脂构成 H^+ 通道,实现了电极立方体化。这一工艺大大提高了 PEMFC 电极有效反应面积和 Pt/C 电催化剂的利用率。综上所述,电极性能不仅依赖于电催化剂活性,还与电极各种组分配比、电极分布及孔隙率、电导等因素密切相关。为此,在 PEMFC 发展进程中已开发出多种电极制备工艺。

2. 电极制备工艺

PEMFC 电极是一种多孔气体扩散电极,一般由扩散层和催化层组成。扩散层的作用是支撑催化层、收集电流,并为电化学反应提供电子通道、气体通道和排水通道;催化层则是发生电化学反应的场所,是电极的核心部分。

电极扩散层一般由碳纸或碳布制作,厚度为 0.20~0.30 mm。其制备方法为:首先将碳纸或碳布多次浸入聚四氟乙烯乳液(PTFE)中进行憎水处理,用称量法确定浸入的 PTFE 量;再将浸好 PTFE 的碳纸置于温度为 330~340 °C 烘箱内进行热处理,除掉浸渍在碳纸中 PTFE 所含有的表面活性剂,同时使 PTFE 热熔结,并均匀分散在碳纸的纤维上,从而达到优良的憎水效果。焙烧后碳纸中 PTFE 含量约为 50%。由于碳纸或碳布表面凹凸不平,对制备催化层有影响,因此需要对其进行整平处理。具体工艺过程为:以水或水与乙醇作为溶剂,将乙炔黑或炭黑与 PTFE 配成质量为 1:1 的溶液,用超声波振荡,混合均匀,再使其沉降;倒出上部清液,将沉降物刮到经憎水处理的碳纸或碳布上,对其表面整平。若用碳布作扩散层,也可以不预先进行憎水处理,直接在其上进行整平处理。

早期(20 世纪七八十年代)的催化层均由纯铂黑与 PTFE 制备,电极铂担量为 4 mg/cm²。90 年代发展的电极制备工艺,都是建立在 Pt/C 为催化剂的基础上的。早期采用磷酸燃料电池电极催化层制备工艺,以后逐步改进,发展出薄层电极催化层制备工艺。至今组装的电池组,绝大部分都采用在磷酸燃料电池电极催化层制备工艺基础上发展的经典的电极层制备工艺。

1) 经典的疏水电极催化层制备工艺

催化层由 Pt/C 电催化剂、PTFE 及质子导体聚合物(如 Nafion)组成。其制备工艺为:将上述三种混合物按一定比例分散在 50%乙醇和 50%的蒸馏水中,搅拌,用超声波混合均匀后涂布在扩散层或质子交换膜上,烘干,并热压处理,得到膜电极三合一组件。催化层厚度一般在几十

微米左右。催化层中 PTFE 含量一般在 10%~50% (质量分数)。国外的研究结果认为: ①Nafion 与 PTFE、电催化剂共混制备的电极性能不如催化层制备后再喷涂 Nafion 好, 喷涂 Nafion 的量控制在 0.5~1.0 mg/cm²; ②催化层需经热处理, 否则性能不稳定。氧电极催化层最佳组成为 54% (质量分数) Pt/C、23% (质量分数) PTFE、23% (质量分数) Nafion。电极 Pt 担量为 0.1 mg/cm²。催化层孔半径在 10~35 nm, 平均孔径为 15 nm, 没有检出小于 2.5 nm 的孔。

2) 薄层亲水电极催化层制备工艺

在薄层亲水电极催化层中, 气体的传递不同于经典疏水电极催化层中由 PTFE 憎水网络形成的气体通道中的传递, 而是利用氧气在水或 Nafion 类树脂中溶解扩散传递。因此这类电极催化层厚度一般控制在 5 μm 左右。对此厚度的催化层, 氧气无明显的传质限制。该类亲水电极催化层的优点是: ①有利于电极催化层与膜的紧密结合, 防止由于电极催化层与膜溶胀性不同而导致的电极与膜分层; ②使 Pt/C 电催化剂与 Nafion 型质子导体保持良好的接触; ③有利于进一步降低电极的 Pt 担量。制备工艺如下。

- (1) 将 5% (质量分数) 的 Nafion 溶液与 Pt/C 电催化剂 (例如 Pt 含量为 19.8%) 混合均匀, Pt/C 与 Nafion 的质量比为 3:1。
- (2) 加入水与甘油, 控制质量比为 Pt/C : H₂O : 甘油 = 1:5:20。
- (3) 超声波混合, 使其成为墨水状态。
- (4) 将上述墨水状混合物分几次涂到已清洗过的 PTFE 膜上, 并在 135 °C 下烘干。
- (5) 将带有催化层的 PTFE 膜与经过预处理的质子交换膜热压处理, 将催化层转移到质子交换膜上。

为改进膜电极三合一组件 (MEA) 的整体性, 可采用下述两种方法: ①在制备电极时, 加入少量 10% 的聚乙烯醇或二甲亚砜; ②提高热压温度。为此, 需将 Nafion 树脂和 Nafion 膜用 NaCl 溶液煮沸, 使其转化为钠离子型, 此时热压温度可提高到 150~160 °C, 还可将 Nafion 溶液中的树脂转化为季铵盐型 (如用四丁基氢氧化铵处理), 再与经过钠型化的 Nafion 膜压合, 热压温度可提高到 195 °C。

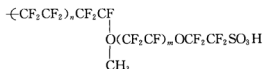
我国对亲水电极制法进行了改进, 加入了造孔剂、PTFE 等憎水剂, 省掉甘油, 使制备方法简单、快速。制备的电极铂担量已降到 0.08 mg/cm², 催化剂利用率可以达到 30%, 催化层厚度大约为 5 μm。用此种电极与 Nafion 112 膜组装的电池, 性能可达到 750 mA/cm²、0.7 V。

4.2.4 质子交换膜

1. 全氟磺酸型质子交换膜

1962 年美国 Dupont 公司研制成功全氟磺酸型质子交换膜, 1966 年首次用于氢氧燃料电池, 为研制长寿命、高比功率的 PEMFC 打下了坚实的物质基础。

制备全氟磺酸型质子交换膜, 首先用聚四氟乙烯作原料合成全氟磺酰氟醚单体。该单体再与聚四氟乙烯聚合制备全氟磺酰氟树脂, 最后用该树脂制膜。这种高分子材料化学式如下:



Dupont 公司生产的 Nafion 系列膜, $m=1$; Dow 公司试制高电导的全氟磺酸膜, $m=0$ 。图 4-2 为质子膜中水与氢离子传导机理的结构示意图。几种膜的厚度与质子交换膜容量见表 4-6。

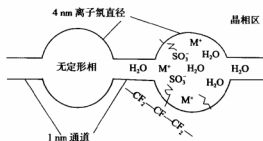


图 4-2 质子膜中水与氢离子传导机理的结构示意图

表 4-6 几种质子膜的膜厚度、交换容量与含水率

公司	型号	厚度/ μm	交换容量/(meq/g)	含水率/%
Dupont	Nafion117	50	0.91	—
	Nafion112	175	0.91	33
Asahi Glass	Flemion	50	1.0	—
		120	1.0	—
Asahi chemical Industry	Aciplex SI004	100	1.0	38
	Aciplex SI004H	100	1.0	47

电导率与水含量的关系见图 4-3。

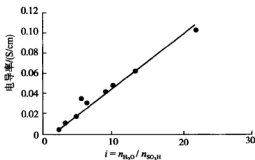


图 4-3 Nafion 117 的电导率与水含量的关系

国外研究了几种膜的水含量与温度的关系(图 4-4),还详细研究了氢、氧等气体在 Nafion 膜中的溶解、扩散性能。

2. 膜电极三合一组件的制备

对于采用液体电解质的燃料电池,如石棉花型碱性电池、磷酸型电池,在电池组装机作用下,多孔电极与饱浸电解液的隔膜不但能形成良好的电接触,而且电解液靠毛细力能浸入多孔气体扩散电极,在憎水黏合剂(如 PTFE)作用下,电极内能形成稳定的三相界面。

对 PEMFC 电池,由于膜为高分子聚合物,仅靠电池组装机,不但电极与质子交换膜间接触不好,而且质子导体不能进入多孔气体电极内部。如前所述,为实现电极的立体化,必须向多孔气体扩散电极内部加入质子导体,如全氟磺酸树脂。为改善电极与膜的接触,一般采用热压方

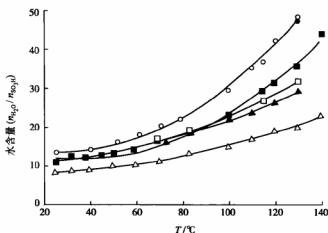


图 4-4 膜的水含量与温度的关系

○—FL-12; ■—AC-4; □—AC-12; ▲—Nafion 117; △—Nafion 125

法,即在全氟磺酸树脂玻璃化温度下对膜、电极三合一施以一定的压力,将已加入全氟磺酸树脂的氢电极(阳极)、隔膜(全氟磺酸型质子交换膜)和已加入全氟磺酸树脂的氧电极(阴极)压合在一起,形成膜电极三合一组件,或称 MEA 组件。

MEA 具体制备工艺如下。

(1) 进行膜的预处理。预处理目的是清除质子交换膜上的有机与无机杂质。首先将质子交换膜在 3%~5%过氧化氢水溶液中于 80 \$^\circ\text{C}\$ 进行处理,除掉有机杂质,取出后用去离子水洗净,再在稀硫酸溶液中 80 \$^\circ\text{C}\$ 处理,除去无机金属离子,取出用去离子水洗净后,置于去离子水中备用。

(2) 将制备好的多孔气体扩散型氢氧电极浸入或喷上全氟磺酸树脂溶液,一般控制全氟磺酸树脂的担载量为 0.6~1.2 mg/cm²,在 60~80 \$^\circ\text{C}\$ 下烘干。

(3) 在质子交换膜两面放好氢、氧多孔气体扩散电极,置于两块不锈钢平板中间,放入热压机中。

(4) 在 130~150 \$^\circ\text{C}\$、压力 6~9 MPa 下热压 60~90 s,取出,冷却降温。

为改进电极与膜的结合,也可事先将质子交换膜与全氟磺酸树脂转换为钠离子型,此时可将热压温度提高到 150~160 \$^\circ\text{C}\$。若将全氟磺酸树脂事先转换为热塑性的季铵盐型(如采用四丁基氢氧化铵与树脂交换),则热压温度可提高到 195 \$^\circ\text{C}\$,热压后的 MEA 置于稀硫酸中,将树脂与质子交换膜再转换为氢型。

4.2.5 双极板材料与流场

在燃料电池组内,双极板功能为:①分隔氧化剂与还原剂,要求双极板必须具有阻气功能,不能用多孔透气材料;②具有集流作用,因此必须是电的良导体;③已开发的几种燃料电池,电解质为酸(H⁺)或碱(OH⁻),故双极板材料在工作电位下,并有氧化介质(如氧气)或还原介质(如氢气)存在时,必须具有抗腐蚀能力;④在双极板两侧加工或置有使反应气体均匀分布的流道,即所谓的流场,以确保反应气在整个电极各处能均匀分布;⑤应是热的良导体,以确保电池组的温度均匀分布和排热方案的实施。

至今 PEMFC 电池广泛采用的双极板材料为无孔石墨板,同时表面改性的金属板和复合型双极板正在被开发。

从流场上看,主要采用多通道蛇型流场,或者是为降低电池成本和简化生产工艺正在开发的由网状物或多孔体构成的流场。下面举例说明。

1. 3 nm 石墨板、蛇型流场双极板

无孔石墨板一般由炭粉或石墨粉和可石墨化的树脂制备。石墨化温度一般超过 2500°C ,石墨化需按严格升温程序进行而且时间很长,所以这一制造过程导致无孔石墨板价格很高。在石墨板上机械加工如图 4-5 所示的蛇形通道流场也是费时价高的。因此,在 Ballard 发展的 MK5、5 kW PEMFC 电池成本核算时,双极板费用占 60%~70%。

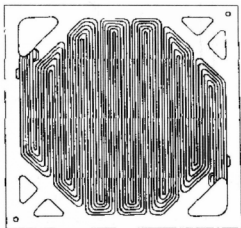


图 4-5 具有多通道蛇型流场的石墨双极板

2. 金属双极板

PEMFC 双极板一侧为湿的氧化剂,如氧;另一侧为湿的还原剂,如氢。由于质子交换膜极微量降解,生成水的 pH 值显示为微弱酸性。在这种环境下,用金属(如不锈钢)作双极板材料,会导致氧电极侧氧化膜增厚,增加接触电阻,降低电池性能;在氢电极侧有时会发生轻微腐蚀,降低电极催化活性。采用金属作 PEMFC 双极板材料的关键技术之一是表面改性。通过这种改性,不但可以防止轻微腐蚀,而且还可以使接触电阻保持恒定,不随时间增大。各研究单位均对这种表面改性技术高度保密,甚至在专利中也不介绍(镀 Au、Ag 等电镀法除外)。

用金属作双极板不仅易于批量生产,而且可采用薄板(如 $0.1\sim 0.3\text{ nm}$),能大幅度提高电池组的比能量与比功率,这已成为各国发展的重点。美国 H - Power 公司、德国 Siemens 公司、意大利 De Nora 公司以及国内的研究单位正在发展这一技术。采用的材料包括 310# 和 316# 不锈钢、Al 合金板和 Ti 板。

4.2.6 电池组技术

在已掌握了 PEMFC 电极、膜电极三合一(MEA)组件制备技术、双极板材料与流场板并经单池评价后,还必须解决电池组密封、排热、增湿技术,方可组装电池组,获得较好的性能,下面分别介绍各项关键技术。

1. 电池组的密封技术

PEMFC 的电池密封技术原则上分为两类。一类如加拿大 Ballard 公司专利所述,这类密封称为单密封。它的 MEA 组件与双极板一样大,在 MEA 上开有反应气与冷却液流动的孔道,并在 MEA 的扩散层上,反应气与冷却液孔道四周和周边冲出(或激光切割)沟槽,以放置橡皮等密封件。将橡皮等密封件放入已热压好的 MEA 组件的上述沟槽内,即制得带密封组件的 MEA 组件。其结构示意图如图 4-6 所示。

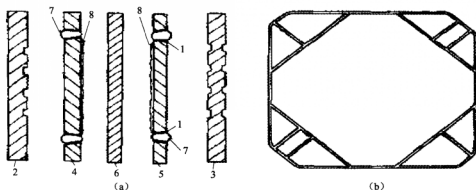


图 4-6 单密封结构示意图

1—沟槽; 2、3—流场板; 4、5—碳纸扩散层; 6—膜; 7—密封圈; 8—催化层

密封的原则是周边的橡皮密封组件应能防止反应气与冷却液外漏,反应气与冷却液开孔周边的橡皮密封件在能防止反应气与冷却液通过公用孔道互串。

这种单密封结构的优点是质子交换膜在电池中起到较好的分隔氢气、氧气的作用,密封相对易于实现;缺点是膜的有效利用率低,千瓦级电池仅能达到 60% 左右。电池工作面积越大,密封边的比例越小,就越能提高膜的利用率。

第二类密封是我国申报的专利,称为双密封。采用这种密封方法时,MEA 组件比双极板小,比双极板流场部分稍大,将 MEA 组件四周用平板橡皮密封。对这种密封结构,不仅要设计好外漏与共用管道的密封,而且要设计好 MEA 周边的密封,否则反应气可通过这一通道互串。双密封结构示意图如图 4-7 所示。

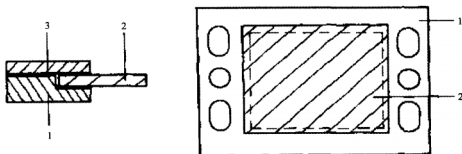


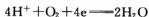
图 4-7 双密封结构示意图

1—带有进出气通道的密封件 A; 2—MEA; 3—密封件 B

双密封结构的突出优点是昂贵的质子交换膜的利用率高,可达 90%~95%;主要缺点是 MEA 的周边密封如控制不好,就易于出现反应气互串。

2. 电池组内增湿技术

质子交换膜的电导与含水量密切相关,若每个磷酸根结合的水分子少于4时质子交换膜几乎不传导质子。依据 PEMFC 工作原理,按下述反应在氧电极生成水,即



若进入电池的反应气没有增湿,尤其用厚的 Nafion 膜(如 Nafion 117 膜)时,若在氧电极侧生成的水向氢电极侧的反扩散不足时,氢电极和氧电极入口处容易变干,电池内阻则会大幅度上升,电池甚至不能工作。因此,进入电池组的反应气必须增湿。为简化电池系统,目前均采用内增湿,即在电池组内加入增湿段,在此段内完成反应气的增湿。

内增湿是靠膜的阻气特性与水在膜内的浓差扩散实现的。增湿池实际上是一个假电池,在膜一侧通入热水,另一侧通入被增湿的气体,如氢气或氧气。其结构与电池结构一样,但电极上无催化剂,不发生电化学反应。图 4-8 为 Ballard 公司专利中带内增湿的电池组内气体流动示意图。

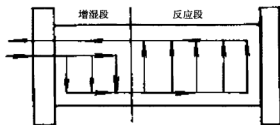


图 4-8 内增湿电池组气体流动示意图

一般而言,增湿段占电池组的 $1/10 \sim 1/5$,依据所采用增湿膜的增湿能力而定。最简单的办法是增湿膜也采用与 MEA 中一样的全氟磺酸型质子交换膜。

3. 电池组排热技术

对 PEMFC 的电池组,一般选定的平均单池工作电压为 $0.60 \sim 0.75 \text{ V}$ 。此条件下电池组能量转化效率为 $50\% \sim 60\%$ 。若要保持电池工作温度稳定,必须排出 $40\% \sim 50\%$ 的废热。为确保电池各部分工作温度均匀,尤其在大电流密度下防止电池局部过热,采用最多的排热技术是在电池组内设置带排热腔的双极板,即排热板,用循环水或水与乙二醇混合物的流动来实现电池组排热。图 4-9 为美国专利提出的一种排热板流场与结构示意图。

排热板另一面为电池双极板流场,加工完成后需将两块板用导电胶黏合或焊接,以构成带排热腔的双极板。还可采用密封组件,靠组装力的压合将两块双极板密封而构成排热板。不过一定要设计好密封组件的压深,以确保每平方厘米的排热板电阻小于 $1 \text{ m}\Omega$ 。电池组内所有双极板最好均采用带有排热腔的双极板,以保证电池组内温度均匀。但是为简化电池组结构,当采用金属双极板的电池组选定的电池工作电流密度不太高时,如 $300 \sim 500 \text{ mA}/\text{cm}^2$,可依据实验结果,每两对单池甚至有时每三对单池设置一个排热腔。依据电池组废热和拟定的电池组冷却液进出口温度,决定冷却剂的流量。一般而言,为提高电池组内温度分布的均匀性,进出电池组的冷却液温差应小于 10°C ,最好小于 5°C 。

我国的专利中提出一种利用蒸发排热排出电池组内废热的方法。电池组结构与前述的冷却剂循环排热类似。主要差别是将带排热腔的双极板冷却剂蛇形流道改为一个流体储腔,依据设定的电池工作温度选定蒸发冷却液。若设定电池工作温度在 78°C 左右,则可选乙醇作为蒸发

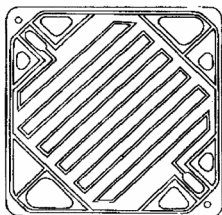


图 4-9 排热板流场与结构示意图

剂,靠重力返回电池组内。用这种方法排出电池内废热,不但省去了冷却液循环泵,而且减少了电池系统内耗,控制部分也大为简化。这种排热方法特别适用于中小功率的 PEMFC 电池组。

4. 电池组与性能

我国已研制成功输出功率为 1~1.5 kW 的质子交换燃料电池组。该电池组的主要特点是:工作温度无需严格控制,可在室温至 90 ℃ 间正常工作;室温启动性能良好,电池无需预热升温;电池双极板采用薄金属板。图 4-10 为该电池组照片。图 4-11、图 4-12 分别是千瓦电池组的电性能和各对均匀性曲线。

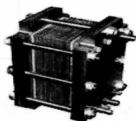


图 4-10 1 000 W 电池组照片

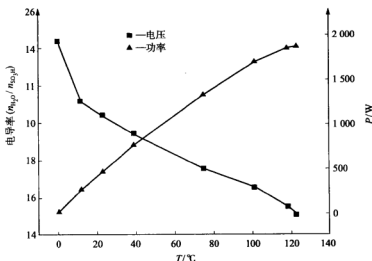


图 4-11 1 000 W 电池组电性能曲线

(电池工作温度 69 ℃; 增湿温度 60 ℃; H_2/O_2 操作压力 0.20 MPa/0.22 MPa)

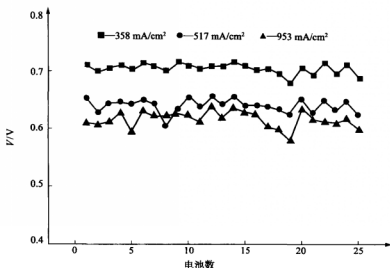


图 4-12 1 000 W 电池组各对均匀性曲线

(电池工作温度 68 ℃, 增湿温度 60 ℃; O₂/H₂ 操作压力 0.20 MPa/0.22 MPa)

4.3 熔融碳酸盐燃料电池

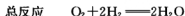
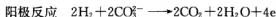
熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)概念最早出现在 20 世纪 40 年代。50 年代 Broes 等演示了世界上第一台 MCFC 电池。80 年代加压工作的 MCFC 开始运行。

目前, MCFC 试验与研究工作的主要集中在两个方面: 应用基础研究主要集中在解决电池材料抗熔盐腐蚀方面, 以期延长电池寿命; 试验电厂的建设正在全面展开, 主要集中在美国、日本与西欧一些国家, 试验电厂的规模已达到 1~2 MW。

MCFC 工作温度约 650 ℃, 余热利用价值高; 电催化剂以镍为主, 不用贵金属, 并可用脱硫煤气、天然气为燃料; 电池隔膜与电极板均采用带铸方法制备, 工艺成熟, 易大批量生产。若应用基础研究能成功地解决电池关键材料的腐蚀等技术难题, 使电池使用寿命从现在的 1 万小时延长到 4 万小时, MCFC 将很快商品化, 作为分散型或中心电站进入发电设备市场。

MCFC 的工作原理及结构如图 4-13、图 4-14 所示。由图可知, 构成 MCFC 的关键材料与部件为阳极、阴极、隔膜和集流板或双极板。

MCFC 电极反应:



由电极反应可知, MCFC 电池的导电离子为 CO_3^{2-} 。此电池与其他类型燃料电池的区别是, 在阴极 CO_2 为反应物, 在阳极 CO_2 为产物。因此, 电池工作过程中 CO_2 在循环。为确保电池稳定、连续地工作, 必须使阳极产生的 CO_2 返回到阴极。一般做法是: 将阳极室排出的尾气燃烧, 消除其中的氢和一氧化碳, 经分离除水, 再将 CO_2 返回到阴极。

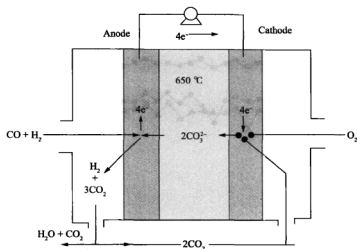


图 4-13 MCFC 工作原理

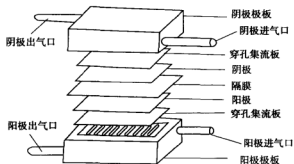


图 4-14 MCFC 结构

4.3.1 熔融碳酸盐燃料电池材料

1. 电池隔膜

MCFC 由阴极、阳极和隔膜构成。隔膜是 MCFC 的核心部件，要求强度高、耐高温熔盐腐蚀、浸入熔盐电解质后能阻气并具有良好的离子导电性能。早期的 MCFC 隔膜用 MgO 制备，然而 MgO 在熔盐中有微弱溶解并易开裂。研究表明， LiAlO_2 具有很强的抗碳酸熔盐腐蚀的能力，目前普遍采用其制备 MCFC 隔膜。

1) LiAlO_2 粉料的制备

LiAlO_2 有 α 、 β 、 γ 三种晶型，分别属于六方、单斜和四方晶系。它们的密度分别为 3.4 g/cm^3 、 2.610 g/cm^3 、 2.615 g/cm^3 ，外形分别为球状、针状和片状。

已知电解质 $62\% \text{Li}_2\text{CO}_3 + 38\% \text{K}_2\text{CO}_3$ （物质的量， 490°C ）在 LiAlO_2 中完全浸润， LiAlO_2 隔膜要耐 0.1 MPa 的压差，隔膜孔径最大不得超过 $3.96 \mu\text{m}$ 。由于在电池工作温度为 650°C 时， LiAlO_2 粉体不发生烧结，隔膜使用的 LiAlO_2 粉体的粒度应尽量小须严格控制在一定的范围内。

LiAlO_2 由 Al_2O_3 和 Li_2CO_3 混合（物质的量之比为 $1:1$ ），去离子水为介质，长时间充分球磨

后经 600~700 °C 高温焙、烘、烧、投制得,其化学反应式为



当温度为 450 °C 时,虽然反应混合物中大部分是 Al_2O_3 和 Li_2CO_3 ,但反应已经开始。当温度为 600 °C 时,反应混合物中大部分是 α 型 LiAlO_2 ,另外有少量 Al_2O_3 和 Li_2CO_3 ,还有少量 γ 型 LiAlO_2 产生。当温度升至 700 °C 时,反应混合物中 Al_2O_3 和 Li_2CO_3 消失,只剩下大部分 α 型 LiAlO_2 和少量 γ 型 LiAlO_2 产物。

图 4-15 是 α - LiAlO_2 的粒度分布图,由图可知生成的 α - LiAlO_2 粒度绝大部分为 2.89 μm ,实测 BET 比表面积为 4.4 m^2/g 。

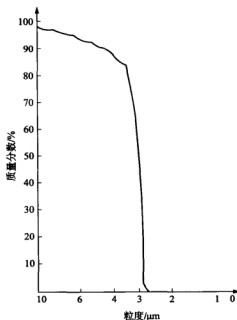


图 4-15 α - LiAlO_2 粗料的粒度分布曲线

上述制备的 α - LiAlO_2 ,经 900 °C 几十小时的焙烧,中间至少球磨两次,则 α - LiAlO_2 全部转化为 γ - LiAlO_2 。

图 4-16 为 γ - LiAlO_2 粒度分布图。由图可知, γ - LiAlO_2 平均粒度为 4.0 μm ,实测 BET 比表面积为 4.9 m^2/g 。

将 Li_2CO_3 和 AlOOH 或 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 AlOOH 分别按物质的量之比为 1:2 和 1:1 混合,再加入大于 50% (质量分数) 的氯化物 [$n(\text{KCl}) : n(\text{NaCl}) = 1 : 1$],适当加入球磨介质,长时间充分球磨。球磨物料干燥后,在 550 °C 和 650 °C 反应 1 h (反应温度为 450~750 °C)。用去离子水浸泡、煮沸和洗涤反应过的物料,直到滤液中检查不到氯离子为止。把滤饼烘干粉碎,在 550 °C 焙烧 1 h,自然冷却。将上述制备的 γ - LiAlO_2 细料在 900 °C 焙烧,可制备粒度小于 0.18 μm 、比表面积为 4.3 m^2/g 的细料。

2) LiAlO_2 隔膜的准备

国内外已经开发出了多种 LiAlO_2 隔膜的制备方法,有热压法、电沉积法、真空铸造法、冷热滚法和带铸法。带铸法制备的 LiAlO_2 隔膜,不但性能、重复性好,而且适于大批量生产。

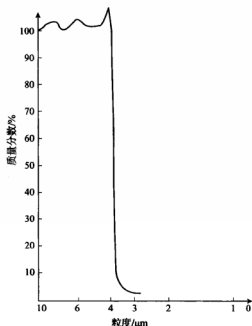


图 4-16 γ -LiAlO₂ 粒度分布曲线

带铸法制膜过程是:在 γ -LiAlO₂ 粗料中掺入 5%~15% 的 γ -LiAlO₂ 细料,同时加入一定比例的黏结剂、增塑剂和分散剂;用正丁醇和乙醇的混合物作溶剂,经长时间球磨制备适于带铸的浆料,然后将浆料用带铸机铸膜,在制膜过程中要控制溶剂挥发速度,使膜快速干燥;将制得的膜数张叠合,热压成厚度为 0.5~0.6 mm、堆密度为 1.75~1.85 g/cm³ 的电池用隔膜。

国内开发了流铸法制膜技术。用该技术制膜时,浆料配方与带铸法类似,但加入溶剂量大,配成浆料具有很大的流动性。将制备好的浆料脱气至无气泡,均匀铺摊于一定面积的水平玻璃板上,在饱和溶剂蒸气中控制膜中溶剂挥发速度,让膜快速干燥。将数张这种膜叠合热压成厚度为 0.5~1.0 mm 的电池用膜。热压压力为 9.0~15.0 MPa,温度为 100~150 ℃,膜的堆密度为 1.75~1.85 g/cm³。

2. MCFC 的电极

MCFC 的电极是氢气或一氧化碳氧化和氧气还原的场所。为加速电化学反应,必须有抗熔盐腐蚀、电催化性能良好的电催化剂,并由电催化剂制备多孔气体扩散电极。为确保电解液在隔膜、阴极、阳极间良好分配,电极与隔膜必须有适宜的孔匹配。

1) 电催化剂

MCFC 最早采用的阳极催化剂为 Ag 和 Pt。为了降低电池成本而使用导电性与电催化性能良好的 Ni;为防止在 MCFC 工作温度与电池组装力作用下镍发生蠕变,又采用 Ni-Cr、Ni-Al 合金阳极电催化剂。

MCFC 阴极电催化剂普遍采用 NiO。它是多孔 Ni 在电池升温过程中氧化而成,而且部分锂电化。但 NiO 电极在 MCFC 工作中缓慢溶解,被经电池隔膜渗透过来的氢还原而沉积于隔膜中,严重时导致电池短路。为此正在开发如 LiCoO₂、LiMnO₂、CuO、CeO₂ 等新的阴极电催化剂。

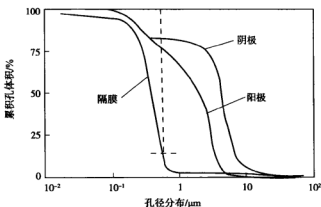
2) 电极制备

电极用带铸法制备,制备工艺与 LiAlO_2 隔膜制备工艺相同。将一定粒度分布的电催化剂粉料(如羰基镍粉)、用高温反应制备的 LiCoO_2 粉料或用高温还原法制备的 $\text{Ni}-\text{Cr}$ (Cr 含量为 8%)合金粉料与一定比例的黏结剂、增塑剂和分散剂混合,并用正丁醇和乙醇的混合物作溶剂酿成浆料,用带铸法制膜,在电池程序升温过程中去除有机物,最终制成多孔气体扩散电极。

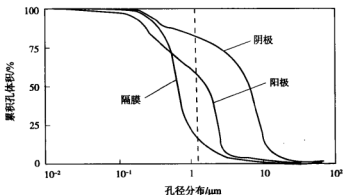
用上述方法制备的 0.4 mm 的 Ni 电极,平均孔径为 $5\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率为 70%。制备的 0.4~0.5 mm $\text{Ni}-\text{Cr}$ (Cr 含量为 8%)的阳极,平均孔径约 $5\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率为 70%。制备的 LiCoO_2 阴极厚 0.40~0.60 mm,孔隙率为 50%~70%,平均孔径为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

3) 隔膜与电极的孔匹配

MCFC 属高温电池,多孔气体扩散电极中无憎水剂,电解质(熔盐)在隔膜、电极间分配靠毛细力实现平衡。首先要确保电解质隔膜中充满电解液,所以它的平均孔半径应最小;为减少阴极极化,促进阴极内氧的传质,防止阴极被电解液“淹死”,阴极的孔半径应最大;阳极的孔半径居中。图 4-17 是 MCFC 的电极与膜孔匹配关系图。



(a) 电池运行 360 h 后



(b) 电池运行 1776 h 后

图 4-17 MCFC 的电极与膜孔匹配关系

在 MCFC 运行过程中,电解质熔盐会有一定流失。在固定填充电解质的条件下,当熔盐流失太多时,电解质已不能充满隔膜中的大孔,会发生燃料与氧化剂的互串,严重时导致电池失效。

因此必须减少电池运行中的熔盐流失或研究向电池内补充电解质的方法。

3. 双极板

双极板的作用是：分隔氧化剂（如空气）和还原剂（如重整气），并提供气体流动通道，同时起集流导电作用。双极板通常由不锈钢或各种镍基合金钢制成，至今使用最多的为 310[#] 或 316[#] 不锈钢。在 MCFC 工作条件下，310[#] 或 316[#] 不锈钢腐蚀的主要产物为 LiCrO_2 和 LiFeO_2 ，在开始 2 000 h，腐蚀速度高达 $8 \mu\text{m}/\text{kh}$ ，以后降到 $2 \mu\text{m}/\text{kh}$ ，腐蚀层厚度（ γ ）与时间（ t ）的关系一般服从以下方程：

$$\gamma = c t^{0.5}$$

上式表明，腐蚀层厚度与时间的 0.5 次方成正比。常数 c 与材料组成及运行条件有关。一般而言，阳极侧的腐蚀速度高于阴极侧。目前，为减缓双极板腐蚀速度，抑制由于腐蚀层增厚而导致接触电阻增加，加大电池的欧姆极化，在双极板阳极侧采用镀镍的措施。MCFC 靠浸入熔盐的 LiAlO_2 隔膜密封，通称湿密封。为防止在湿密封处形成腐蚀电池，双极板的湿密封处一般采用铝涂层保护。在电池工作条件下，生成致密的 LiAlO_2 绝缘层。

对实验用的小电池，双极板可采用机加工，其流场与 PEMFC 类似。而对大功率电池，为降低双极板加工费用和提高电池组比功率，通常采用冲压技术加工双极板。

4. 3. 2 电池结构与性能

1. 电池结构

MCFC 的电池组是按压滤机方式进行组装的。在隔膜两侧分置阴极和阳极，再置双极板，周而复始进行。氧化剂（如空气）和燃料（如煤气）进入称为气体分布管的各对电池孔道。MCFC 的电池组气体分布管有两种方式：一种为内气体分布管如图 4-18(a) 所示；另一种为外气体分布管如图 4-18(b) 所示。对外分布管，在电池组装好后，在电池组与进气管间要加入由 LiAlO_2 和 ZrO_2 制成的密封垫。由于电池组运作时发生形变，这种结构会导致漏气，同时电解质在这层密封垫内还能发生迁移，改变各对电池电解质的组成，因此近年国外逐渐偏向采用内气体分布管。但内气体分布管结构会导致极板有效使用面积减小。

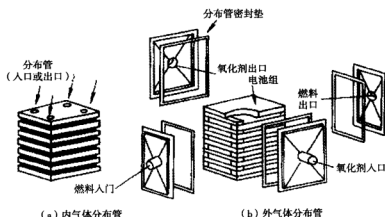


图 4-18 MCFC 的电池组气体分布管结构

氧化与还原气体在电池内相互流动的方式有并流、对流和错流三种。大部分 MCFC 采用错

流方式。

2. 电池性能

国内采用压铸法制备的 LiAlO_2 隔膜、组装的电极面积为 28 cm^2 、 110 cm^2 的 MCFC 单电池，在通氧条件下，按预定程序升温，去除隔膜、电极中的有机物，当电池温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时，预置于电池内的碳酸盐 ($62\%\text{Li}_2\text{CO}_3 + 38\%\text{K}_2\text{CO}_3$) 熔化。由于毛细力的作用，碳酸盐浸入隔膜、电极孔内并达到平衡，此时 LiAlO_2 隔膜已成为离子导体并具有阻气功能。当电池温度升到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时，用氮气试串。若无串气，阴极气室通入 O_2 、 CO_2 混合气 (比例为 $40:60$)，阳极室通入 H_2 、 CO_2 混合气 (比例为 $80:20$)，当开路电压升到 1.10 V 左右时，即可进行各种电性能测试。

表 4-7 是用各类电极和隔膜组装的 MCFC 的单电池性能。在 200 mA/cm^2 和 300 mA/cm^2 的电流密度下，电池输出电压分别高于 0.85 V 和 0.75 V ，功率密度超过 200 mW/cm^2 。

表 4-7 用不同电极组装的 MCFC 的单电池性能

实验号	阴极	阳极	输出电压/V	
			200 mA/cm^2	300 mA/cm^2
G010	NiO	Ni	0.918	0.820
G030	NiO	Ni - Cr	0.905 ^①	0.753 ^②
G034	LiCoO_2	Ni - Cr	0.944	1.781 ^③

① 第 2 次启动。

② 第 8 次启动。

③ 电流密度为 372 mA/cm^2 。

注：反应气压 0.9 MPa ；燃料气和氧化剂的利用率均为 20% 。

图 4-19 显示了 MCFC 单电池的 $I-V$ 特性曲线。在低于 50 mA/cm^2 放电时，性能下降基本呈非线性，这主要由活化极化引起；电流密度为 $50\sim 200\text{ mA/cm}^2$ 放电时，性能下降呈线性，这主要由欧姆极化引起。由于电池隔膜较薄 ($0.6\sim 0.7\text{ mm}$)，电池的欧姆极化较低，约为 $39\text{ m}\Omega$ 。

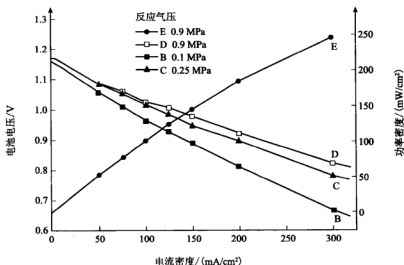


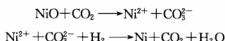
图 4-19 MCFC 的 $I-V$ 特性曲线

(NiO 为阴极；Ni 为阳极；燃料气和氧化剂的利用率均为 20%)

4.3.3 MCFC 需解决的关键技术

1. 阴极熔解

MCFC 阴极为锂化的 NiO。随着电极长期工作运行,阴极在熔盐电解质中将发生熔解,熔解产生的 Ni^{2+} 扩散进入电池隔膜中,被隔膜阳极一侧渗透的 H_2 还原成金属 Ni,而沉积在隔膜中,严重时导致电池短路。阴极熔解短路机理如下:

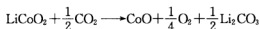


研究结果表明,以 NiO 作电池阴极,电池每工作 1 000 h,阴极的质量和厚度损失将达 3%。当气体工作压力为 0.1 MPa 时,阴极寿命为 25 000 h;当气体工作压力为 0.7 MPa 时,阴极寿命仅为 3 500 h。

为提高阴极抗熔盐电解质腐蚀能力,国外普遍采用的方法有:

- (1) 向电解质盐中加入碱土类金属盐,如 BaCO_3 、 SrCO_3 ,以抑制 NiO 的熔解;
- (2) 向阴极中加入 Co、Ag 或 LaO 等稀土氧化物;
- (3) 以 LiFeO_2 、 LiMnO_3 或 LiCoO_2 等作电池阴极材料;
- (4) 以 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 CuO 等材料作电池阴极;
- (5) 改变熔盐电解质的组分配比,以减缓 NiO 熔解;
- (6) 降低气体工作压力,以降低阴极熔解速度。

在以上几种方法中,比较成功的是以 LiCoO_2 作电池阴极代替 NiO。以 LiCoO_2 作电池阴极的阴极熔解机理为:



若以 p_{O_2} 和 p_{CO_2} 分别代表阴极 O_2 和 CO_2 气体的分压,比较阴极熔解机理可知:以 NiO 作阴极,熔解速度和 p_{CO_2} 成正比;以 LiCoO_2 作阴极,熔解速度和 $p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot p_{\text{CO}_2}^{1/2}$ 成正比。显然后者的熔解速度远远低于前者。

据估计, LiCoO_2 阴极在气体工作压力为 0.1 MPa 和 0.7 MPa 时,寿命分别为 150 000 h 和 90 000 h。显然,MCFC 要进入工业化生产,阴极最好采用 LiCoO_2 。

2. 阳极蠕变

MCFC 阳极最早采用烧结 Ni 作电极,由于 MCFC 属高温燃料电池,在高温下还原气氛中的 Ni 将发生蠕变,从而影响了电池密封和电池性能。

为提高阳极的抗蠕变性能和力学强度,国外采用了以下几种方法:

- (1) 向 Ni 阳极中加入 Cr、Al 等元素,形成 Ni-Cr、Ni-Al 合金,以达到弥散强化的目的;
- (2) 向 Ni 阳极中加入非金属氧化物,如 LiAlO_2 和 SrTiO_3 ,利用非金属氧化物良好的抗高温蠕变性能对阳极进行强化;
- (3) 在超细 LiAlO_2 或 SrTiO_3 表面上化学镀一层 Ni 或 Cu,然后将化学镀后的 LiAlO_2 或 SrTiO_3 热压烧结成电极,由于以非金属氧化物作为“陶瓷核”,这种电极的抗蠕变性能很好。

目前国外普遍采用 Ni-Cr 或 Ni-Al 合金作 MCFC 阳极。

3. 熔盐电解质对电池双极板材料的腐蚀

MCFC 双极板通常用的材料是 SUS310 或 SUS316 等不锈钢材料,目前工作几千小时是没

有问题的,但要实用化就必须能耐 400 000 h 以上的工作时间。为了提高双极板的抗腐蚀性能,国外采用了以下方法。

(1) 在双极板材料表面包覆一层 Ni 或 Ni - Cr - Fe 耐热合金,或在双极板表面上镀 Al 或 Co。镀 Al 的目的是使 Al 在与熔盐电解质接触时,形成极为稳定的 LiAlO_2 膜,提高抗腐蚀性能。镀 Cr 的目的在于使 Cr 在熔盐电解质中形成稳定的铬酸锂膜。这种膜单独存在时防腐蚀性不太好,但要与 Al 或 Al 合金及 Al 的氧化物共存时耐蚀性较好。镀 Co 的目的是因为 Co 能改善铁系材料与 LiCrO_2 或 LiAlO_2 的附着性能。

(2) 在双极板表面先形成一层 NiO ,然后与阳极接触的部分再镀一层镍-铁酸盐-铬合金层。 NiO 起导电作用,铁酸盐-铬合金层起抗腐蚀作用。

(3) 以气密性好、强度高的石墨板作电池极板。

目前普遍采用的双极板防腐措施是在双极板导电部分包覆 Ni - Cr - Fe - Al 耐热合金,在非导电部分如密封面和公用管道部分镀 Al。

4. 电解质流失问题

随着 MCFC 运转工作时间加长,熔盐电解质将按以下几种途径发生流失。

(1) 阴极溶解导致流失。阴极在电解质中溶解将导致熔盐电解质中一部分锂盐流失。

(2) 阳极腐蚀导致流失。Ni - Cr 阳极中的 Cr 将在熔盐电解质中发生一定的腐蚀,生成 LiCrO_2 ,从而导致一部分 Li 盐损失。

(3) 双极板腐蚀导致流失。双极板腐蚀将导致一部分熔盐电解质中的锂盐损失。

(4) 熔盐电解质蒸发损失导致流失。熔盐电解质中的钾盐蒸汽压低,容易蒸发而流失,导致电池运转中电解质逐渐减少。

(5) 电解质迁移损失导致流失。由于电池公用管道电解,导致电池内部电解质迁移(爬盐),造成电解质流失。一般来讲,对于外公用管道型 MCFC,这种方式的盐流失比较严重;而内公用管道型 MCFC,这种方式的盐流失极少。

为保证 MCFC 内有足够的电解质,国外在电池结构设计上都增加了补盐设计,如在电极或极板上加工制成一部分沟槽,用在沟槽中储存电解质的方法补盐,使盐流失的影响降低到最低。

5. 稳定、可靠、廉价的膜和电极制备工艺

MCFC 的膜和电极制备方法最早采用热压法,目前国外普遍采用带铸法。带铸法制备的膜和电极厚度薄,易于放大,有利于大规模工业生产。存在的问题是工艺过程中要使用有机毒性溶剂,会污染环境。为克服这一问题,国外正在尝试采用水溶剂体系。

6. 电池结构及系统的优化

MCFC 按气体流动方式分并流失、对流失和错流失;按重整方式分内重整式和外重整式;按气体进出管路分外公用管道式和内公用管道式。MCFC 内部进行的是十分复杂的传质、传热和电化学反应过程,其结构与系统的优化与设计十分重要,必须认真研究并优化。

4.4 固体氧化物燃料电池

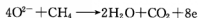
4.4.1 固体氧化物燃料电池简介

固体氧化物燃料电池(SOFC)以固体氧化物作为电解质。这种氧化物在较高温度下具有传递 O^{2-} 的能力,在电池中起传递 O^{2-} 和分离空气、燃料的作用(图 4-20)。在阴极(空气电极)上,

氧分子得到电子,被还原成氧离子,即 $O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$ 。氧离子在电池两侧氧浓度差驱动力的作用下,通过电解质中的氧空位定向跃迁,迁移到阳极(燃料电极)上与燃料进行氧化反应,即



或



电池的总反应



或



从原理上讲,固体氧化物燃料电池是最理想的燃料电池类型之一。因为它不仅具有其他燃料电池高效与环境友好的优点,而且还具备如下优点:①SOFC是全固体的电池结构,避免了因使用液态电解质所带来的腐蚀和电解液流失等问题;②电池在高温(800~1 000℃)下工作,电极反应过程相当迅速,无需采用贵金属电极,因而电池成本大大降低,同时,在高的工作温度下,电池排出的高质量余热可充分利用,既能用于取暖也能与蒸汽轮机联用进行底循环发电,能量综合利用效率从50%提高到70%以上;③燃料适用范围广,不仅用 H_2 、CO 等作为燃料,而且可直接用天然气(甲烷)、煤气、碳氢化合物以及其他可燃烧的物质(如 NH_3 、 H_2S 等)作为燃料发电。

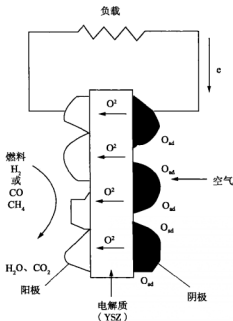


图 4-20 固体氧化物燃料电池的工作原理

目前 SOFC 研究开发存在的主要问题是电池组装相对困难,其中由过高工作温度和陶瓷材料脆性引起的技术难题较多。近几年随着 SOFC 材料制备和组装技术的发展,SOFC 最有希望成为集中或分散发电的新能源。

由图 4-20 可知,SOFC 的关键材料与部件为电解质隔膜、阴阳极材料及双极连接板等。

4.4.2 固体氧化物燃料电池材料

1. 固体氧化物电解质与氧化物电解质膜

固体氧化物电解质通常为萤石结构的氧化物,常用的电解质是 Y_2O_3 、 CaO 等掺杂的 ZrO_2 、 ThO_2 、 CeO_2 或 Bi_2O_3 氧化物形成的固溶体。目前应用最广的氧化物电解质为 6%~10% (摩尔) Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 。常温下纯 ZrO_2 属单斜晶系,1 150 °C 时不可逆转变为四方结构,到 2 370 °C 时转变为立方萤石结构,并一直保持到熔点(2 680 °C)。这种相变引起较大的体积变化(3%~5%,即加热收缩、降温膨胀)。 Y_2O_3 等异价氧化物的引入可以使立方萤石结构在室温至熔点的范围内稳定,同时在 ZrO_2 晶格内有大量的氧离子空位来保持整体的电中性。每加入两个三价离子,就引入一个氧离子空位。最大电导通常产生于使氧化锆稳定于立方萤石结构所需的最少杂原子数时。过多的杂原子使电导降低,增加电导活化能。原因可能是缺陷的有序化、空位的聚集及静电的作用。图 4-21 为 YSZ 的晶胞结构。

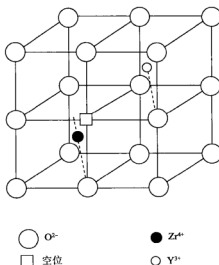


图 4-21 YSZ 的晶胞结构

8% (摩尔) Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 是 SOFC 中普遍采用的电解质材料,其电导率在 950 °C 下约为 0.1 S/cm。虽然 YSZ 的电导率比其他类型的固体电解质(如稳定的 Bi_2O_3 、 CeO_2 等)小 1~2 个数级,但它有突出的优点:在很宽的氧分压范围(1.0~1.0×10²⁰ Pa)呈纯氧离子导电特性,电子电导和空穴电导只在很低和很高的氧分压下产生。因此,YSZ 是目前少数几种在 SOFC 中具有实用价值的氧化物固体电解质。Sc 和 Yb 掺杂的 ZrO_2 比 YSZ 的电导率高得多,800 °C 的电导率接近 YSZ 在 950 °C 的值,其他性质与 YSZ 相近,但由于 Sc 和 Yb 的价格比较贵,使用受到限制。

其他萤石及相关结构的氧化物电解质(如掺杂的 Bi_2O_3 、 CeO_2)虽然电导率高得多,但缺点是在低氧分压下产生电子电导或被还原,从而降低或破坏了电池的性能。降低 Bi_2O_3 、 CeO_2 等氧化物电子电导的一种途径是,在 Bi_2O_3 、 CeO_2 等电解质燃料侧再制备一层厚度为 1~5 μm 的 YSZ 致密膜,形成复合电解质。YSZ 致密膜起阻挡电子电导和保护电解质被还原的作用。复合电解质的制备因氧化物材料性质有差异难度相当大。国外许多研究表明,Gd、Sm 等掺杂的 CeO_2 固

体电解质,虽然在还原气氛下产生一定的电子电导,但对电池电子电导影响不大,而且在相对较低的温度(600~800℃)下使用时电子电导影响更小。因此,这类电解质作为中温(600~800℃)SOFC 电解质的前景较好。

YSZ 作为氧离子电解质时,由于电导率较低,必须在 900~1 000℃ 的温度下工作才能使 SOFC 获得较高的功率密度,这样就给双极板、高温密封胶的选材和电池组装带来一系列困难。目前国际上 SOFC 的发展趋势是,适当降低电池的工作温度至 800℃ 左右。中温固体氧化物燃料电池的优点是可以使用价格比较低廉的合金材料作连接板,无须使用昂贵的铬酸钼连接材料或耐高温特种钢,对密封材料的要求也相应降低,使用寿命因此大幅度延长,很容易满足固定电站 4 万小时以上寿命的要求。

降低工作温度的途径之一是寻找高电导率的氧化物固体电解质。在寻找新型氧化物电解质方面,传统观念认为,氧化物固体电解质一般为萤石及相关结构的氧化物,而钙钛矿氧化物,从金属-氧键能分析,作为稳定氧化物电解质的可能性不大。但是日本首先发现 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) 钙钛矿结构氧化物具有较高的氧离子导电性能,且在氧化、还原气氛下稳定,不产生电子导电,是一种纯氧离子导体。这一发现在国际上引起轰动,从此人们认为从钙钛矿氧化物发现良好的氧化物电解质是可能的。目前发现并充分证明 LSGM 钙钛矿氧化物具有优异的离子导电性,被认为是最有希望作为中温氧化物燃料电池的电解质材料之一。在 800℃ 时,用 LSGM 制备的电池功率密度达到 0.44 W/cm²;在 700℃ 时功率密度可达 0.2 W/cm²,稳定性也较好。目前正在进一步考察这类新型电解质的长期稳定性及其他性能。其他钙钛矿氧化物电解质有 Gd 掺杂的 BaCeO_3 等。降低电池工作温度的另一途径是减薄 YSZ 厚度,制备负载 YSZ 薄膜。理论计算显示,在 800℃ 的工作温度下,YSZ 厚度若减少至 20 μm 时,电解质比内阻小于 0.15 Ω·cm²,电池输出功率可达 0.35 W/cm² 以上。

在平板式 SOFC 中,YSZ 一般为厚 100~200 μm 的平板,用刮膜法制备。由于 YSZ 较脆,YSZ 平板不易做得很大很薄,目前最大的尺寸为 250 mm×250 mm。几十微米厚的负载薄膜一般在阳极或阴极基膜上,采用电化学沉积(EVD)、DC magnetron 溅射、等离子喷涂(plasma)、化学喷涂等方法制备。由于 YSZ 材料脆性较大、强度较差,制备韧性电解质陶瓷膜也是今后努力的方向。

2. 电极材料与其他电池材料

1) 阴极材料

在高温 SOFC 中,要求电极必须具备如下特点:①多孔性,以允许反应气体较容易地扩散到三相界面,并增大催化反应表面;②高的电子导电性;③与固体电解质有高的化学和热相容性以及相近的热膨胀系数。

SOFC 中的阴极、阳极可以采用 Pt 等贵金属材料,但由于 Pt 价格昂贵,而且高温下易挥发,实际已很少采用。目前发现钙钛矿型复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (La 为镧系元素,A 为碱土金属,M 为过渡金属)是性能较好的一类阴极(空气极)材料。不同过渡金属的钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M 为 Mn、Fe、Co,0≤x≤1)的阴极电化学活性的顺序为: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta} > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta} > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta} > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 。

在以上不同过渡金属的钙钛矿型氧化物上,电极反应的速度控制步骤有很大区别。其中, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的速度控制步骤为电荷转移步骤, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 及 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 的速度控制步骤为氧的解离, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ 的速度控制步骤为氧在电极表面的扩散。

在电催化活性方面,Sr 掺杂的 Co 复合物活性最高。但 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 存在以下缺点:抗还

原能力比 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 差;热膨胀系数大于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$;容易同 YSZ 发生反应。

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ 中 A 位离子的不同对阴极性质影响也很大,以 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 复合物的活性最好。A 位由不同稀土元素取代的阴极过电位顺序为: $\text{Y} > \text{Yb} > \text{La} > \text{Gd} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Pr}$ 。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 过电位低,可能是由于 Pr 的多价性导致的 Redox 特性促进了 $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$ 的反应造成的, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的活性同相应工作温度高 100 °C 的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 的活性相当。

燃料电池的电极反应通常在电极和电解质形成的电化学界面进行。在固体氧化物燃料电池中,电化学活性区位于电极-固体电解质-气相三相界面(简称 TPB)。因为在三相界面处满足电化学反应进行所需要的条件是反应物、电子和离子的供应和畅通的传递。由于阴极材料一般为电子导体,与固体电解质形成的三相界面非常有限,只局限在与固体电解质表面形成的三相界面,因而大多数与气体直接接触的电极表面属于催化活性区,因无法传递离子,只进行反应物和产物的吸、脱附催化过程。为了得到好的电极活性,在阴极材料中往往加入氧离子导电材料,目的是形成空间化的三相界面,增大电极的三相界面。铈掺杂锰酸镧虽然为电子导体,但电极在极化下能产生氧空位,并扩展到电极表面。氧空位的形成增加了电极的离子导电性,使表面氧空位成为新的电化学活性位,电化学活性区得到扩大。其次通过在铈掺杂的锰酸镧中掺入一定量的 YSZ,形成空间化的三相界面。实验发现,有 20%~40% YSZ 掺杂时,电化学活性最高。

混合导电氧化物是特殊的钙钛矿氧化物和非钙钛矿氧化物材料,同时具有电子和氧离子导电特性,即氧离子可自由地在混合导体材料中移动。用混合材料作阴极,电化学活性区不只局限于电极-电解质-气相三相界面,整个电极表面都可以作为电化学活性区,因此电极性能较好。

目前,SOFC 空气电极广泛用铈掺杂的亚锰酸镧(LSM)钙钛矿材料。原因是 LSM 具有较高的电子导电性、电化学活性和与 YSZ 相近的热膨胀系数等优良的综合性能。在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中随 Sr 的掺杂量变化(0~0.5),电导性连续增大,但膨胀系数也不断增大。为了保证和 YSZ 膨胀系数相匹配,一般 Sr 量取 0.1~0.3。

平板式 SOFC,常用丝网印刷(screen printing)、喷涂(spray)和浆料涂布(slurry)等方法将 LSM 浆料涂覆在 YSZ 板上,经高温(1 000~1 300 °C)烧结成电极。电极厚度约为 50~70 μm 。在管状 SOFC 中,则采用涂布技术将 LSM 沉积在 CaO 稳定的 ZrO_2 (CSZ)多孔支撑管壁上,烧结成电极。电极厚度约为 1.44 mm。现在美国西屋电气公司的管式 SOFC 直接用 LSM 阴极作为支撑管,通过挤压成型。

2) 阳极材料

(1) Ni-YSZ 金属陶瓷电极

阳极材料研究范围较窄,主要集中在 Ni、Co、Ru、Pt 等适合作阳极的金属以及具有混合导电性能的氧化物(如 Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 等)上。金属 Co 是很好的阳极材料,其电催化活性甚至比 Ni 高,而且耐硫中毒比 Ni 好,但由于 Co 价格较贵,一般很少在 SOFC 中使用。由于 Ni 价格低且有优良的催化性能,所以成为 SOFC 广泛采用的阳极材料。Ni 通常与 YSZ 混合后制备金属陶瓷电极。这样一方面可以增加 Ni 电极的多孔性,防止烧结,增加反应活性;另一方面 Ni-YSZ 陶瓷电极中 YSZ 调节 Ni-YSZ 电极热膨胀系数,使之与 YSZ 基底接近,可保证 Ni-YSZ 电极更好地与 YSZ 烧结。更重要的是 YSZ 的加入增大了电极-YSZ 电解质-气体的三相界面区域,即增大了电化学活性区的有效面积,使单位面积的电流密度增大。

制备 Ni-YSZ 陶瓷电极时,一般将亚微米的 NiO 和 YSZ 粉充分混合,用 screen printing 或 dipping 等方法将其沉积在 YSZ 电解质上,经高温(1 400 °C)烧结,形成厚度约 50~100 μm 的 Ni-YSZ 陶瓷电极。Ni-YSZ 的电导大小及性质由混合物中两者的比例决定。Ni 的体积分数

低于 30% 时,电导与 YSZ 相似,主要表现为离子电导;当 Ni 的含量大于 30% 后表现为金属的导电性。Ni-YSZ 的电导还与其微观结构有关。当使用低表面积的 YSZ 时,由于 Ni 主要分布在 YSZ 表面,可以增加电导。采用变价氧化物(如 MnO_x 、 CeO_2)修饰 YSZ 表面后制备的 Ni-YSZ 陶瓷电极,活性明显提高,功率密度高达 1.0 W/cm^2 。电化学反应大幅度提高的原因是变价氧化物起氧化还原作用,促进了界面的电荷传递。

(2) 其他阳极材料

阳极材料也可采用混合导电氧化物,如 $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ 及若干钙钛矿氧化物。这类氧化物的优点是具有电子和离子导电性,整个电极表面可成为电化学反应活性区域;其次是它们对 H_2 、碳氢化合物均有催化活性。这类氧化物作为阳极的主要问题是稳定性差,易被还原。研究表明, $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ 在还原气氛下比较稳定并具有较高的电化学反应活性。

3) 双极连接材料

双极连接板在 SOFC 中起连接阴、阳电极的作用,特别是在平板式 SOFC 中同时起分隔燃料与氧化剂和构成流场与导电作用,是平板式 SOFC 中的关键材料之一。双极连接板在高温($900 \sim 1000^\circ\text{C}$)和氧化、还原气氛下必须具备良好的力学性能、化学稳定性、高的电导率和接近 YSZ 的热膨胀系数。目前主要有两类材料能满足平板式 SOFC 连接材料的要求。

(1) LCC 材料

钙或锶掺杂的铬酸镧钙钛矿材料 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ (简称 LCC) 具有很好的抗高温氧化性和良好的导电性能及可匹配的热膨胀系数,但比较昂贵,而且烧结性能较差,不易成型。若采用这种连接板材料,SOFC 电池中连接板的费用约占电池总费用的 80%。

(2) Cr-Ni 合金材料

耐高温 Cr-Ni 合金材料(如 Inconel 镍)基本能满足 SOFC 的要求,但长期稳定性较差。国外研制了一种耐高温合金作为平板式 SOFC 连接材料。这种材料的各项性能及长期稳定性明显优于其他耐高温材料。据报道,该材料的主成分为 Cr-Ni 合金,其中含有 5% Fe 和 1% Y_2O_3 ,但在 950°C 高温下仍然存在 Cr 的挥发,并沉积在阳极表面使之中毒。

平板式 SOFC 连接板厚度约 5 mm,其中加工有气体流道。管式 SOFC 的连接材料一般采用 LCC,用 EVD 方法沉积在 LSM 电极上,经烧结而成,厚度约 $40 \mu\text{m}$ 。中温固体氧化物燃料电池的优点是可以使用价格比较低廉的合金材料作连接板,无须使用昂贵的特种钢,材料费用可大幅度下降。

4) 高温无机密封材料

高温无机密封材料是平板式 SOFC 的关键材料之一,组装电池时用于电极/电解质三合一平板结构和双极连接之间的密封。高温无机密封材料必须具备高温下密封性好、稳定性高以及固体电解质和连接板材料热膨胀兼容性好等特点。高温密封主要采用玻璃材料,如 Prexy 玻璃或玻璃/陶瓷复合材料。由于技术保密的原因,高温无机密封材料具体组成尚未公开。

4.4.3 电池结构与性能

由于是全固体的结构,固体氧化物燃料电池具有多样性的电池结构,以满足不同要求。主要电池结构有管式、平板式、套管型(bell-spigot)、单块叠层结构(mono-block layer built, MOLB, 又称瓦楞式)及热交换一体化的 HEXIS 结构(heat exchange integrated stack)等。不同结构类型的 SOFC 在结构、性能及制备等方面各具优缺点。

1. 管式 SOFC

管式 SOFC 结构如图 4-22 所示,是由许多一端封闭的电池基本单元以串、并联形式组装而成。每个单电池从里到外由多孔的 CSZ 支撑管、镱掺杂的亚锰酸镧(LSM)空气电极、YSZ 固体电解质膜和 Ni-YSZ 陶瓷阳极组成。

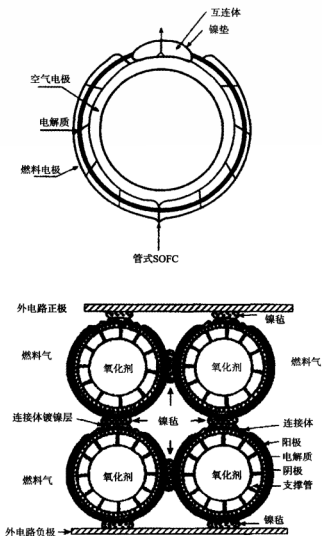


图 4-22 美国西屋公司管式 SOFC 结构图

(1) CSZ 多孔管起支撑作用并允许空气自由通过,到达空气电极。先进的管式 SOFC 电池中,CSZ 多孔管已由空气电极支撑管(air electrode supporter, AES)代替。采用 AES 技术不但简化了单管电池制备工艺,而且使单管电池的功率由原来的 24 W 提高到了 210 W,提高近 9 倍,电池的功率密度也有改善。更重要的是电池的稳定性有很大提高。

(2) LSM 空气电极支撑管、YSZ 电解质膜和 Ni-YSZ 陶瓷阳极通常采用挤压成型、电化学沉积(EVD)、喷涂等方法制备,经高温烧结而成。

管式 SOFC 的主要特点是电池组装相对简单,不涉及高温密封这一技术难题,比较容易通过电池单元之间的并联和串联组合成大规模的电池系统(图 4-22)。但是,管式 SOFC 电池单元制备工艺相当复杂,通常需要采用电化学沉积法制备 YSZ 电解质膜和双极连接膜(interconnector),原料利用率低,造价很高。目前仅美国西屋电气公司和日本几家公司掌握管式电池制备技术。

2. 平板式 SOFC

平板式 SOFC 电池结构如图 4-23 所示。平板式 SOFC 的空气电极/YSZ 固体电解质/燃料电极被烧结成一体,形成三鸽子结构(PEN 平板)。PEN 平板间由开有内导气槽的双极连接板连接,使 PEN 平板相互串联,空气和燃料气体分别从导气槽中交叉流过。因为固体电解质性脆,不易做成大面积的 PEN 平板(目前 YSZ 膜最大面积为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$)。为了增大单电池面积,往往采用多电池矩阵结构,即将多个单池三合一结构排列在陶瓷或高温金属框架板中密封固定,形成 PEN 矩阵结构。例如在德国西门子公司的 10 kW 级的电池组中,每一层放置 16 个 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ PEN 三合一结构,每一层总面积为 256 cm^2 ,共有 80 层叠在一起(共有 1 280 个 PEN),电极总面积为 2 m^2 。PEN 三合一结构或 PEN 矩阵结构与双极连接板之间采用高温无机黏结剂密封,以防止燃料气体和空气混合。

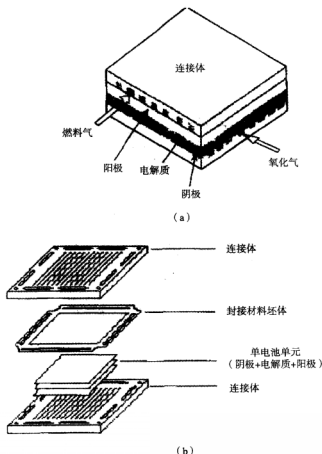


图 4-23 平板式 SOFC 结构示意图

平板式 SOFC 结构的优点是:电池结构简单,平板电解质和电极制备工艺简单,容易控制,造价也比管式低得多;此外夹板式结构电流流程短,采集均匀,电池功率密度也较管式高。平板式 SOFC 的主要缺点是:需要解决高温无机密封的技术难题以及由此带来的热循环性能差的问题;其次,对双极连接板材料也有很高的要求,即要求具备与 YSZ 电解质相近的热膨胀系数、良好的抗高温氧化性能和导电性能。在过去的几年,许多外国公司研制开发出类似玻璃和陶瓷的复合无机黏结材料,基本解决了高温密封问题。由于解决了高温密封问题,近年平板式 SOFC 发展迅速,电池功率规模也大幅度提高。最近,加拿大又解决了电池的密封和电池热循环问题,从而实现了电池的快速升温启动和降温。这一技术的突破将加快固体氧化物燃料电池商业化的进程。

3. 瓦楞式 SOFC

瓦楞式 SOFC 的基本结构和平板式 SOFC 相同,见图 4-24。两者的主要区别在于 PEN 的形状不同。瓦楞式的 PEN 本身形成气体通道,因而双极连接不需要有导气槽。此外,瓦楞式 SOFC 的有效工作面积比平板式窄,因此单位体积功率密度大。主要缺点是瓦楞式 PEN 制备相对困难。由于 YSZ 电解质本身材料性脆,瓦楞式 PEN 必须经共烧结一次成型,且烧结条件控制十分严格。目前主要是日本 Chubu 电力公司和三菱重工联合开发的 MOLB 结构。

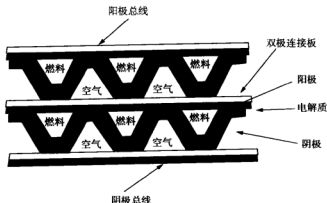


图 4-24 瓦楞式 SOFC 结构示意图

4. 其他 SOFC 结构

热交换一体化的 SOFC 模块 (HEXIS) 是由瑞士 Sulzer 公司发展出的一种新型结构,实际上也是一种平板式结构。不同之处是外形为圆柱形,由圆形三合一和连接板组成,连接板不但起连接阴、阳极和分配气体的作用,而且可作为热交换器。燃料从圆中心燃料共用管道进入气体通道,从外边缘出口排出,然后用从空气通道出口排出的剩余空气将剩余的燃料气烧掉。Sulzer 公司 1996 年至 1997 年试验了 1kW 级 HEXIS 系统,取得成功。

美国 Ceramtec 公司进行了新型 CP[®] 设计。该设计中的电池组和燃料处理器以串联形式组合在一起,目的在于得到更高的效率,和 ZteK 公司的辐射型设计相似,也采用了类似于平板式的结构,只是把燃料处理等功能集中在其中。

5. 电池组性能

1) 管式 SOFC 系统

美国西屋公司已经开发出数套 25 kW 级的管式 SOFC 系统,并进行了数千小时运行。试验

证明,输出最大功率为 27 kW、运行 1 000 h 的性能衰减率降低到 0.2% 以下,多次启动、关机循环试验对电池的性能几乎没有影响。最近,西门子-西屋公司已完成 100 kW 级发电系统(surecell[®]),并进行了 4 000 多小时的试验运行,电池电效率为 50%,高温余热回收效率为 25%,总能量效率为 75%,热、电总功率为 165 kW。

虽然管式电池功率密度为 0.15 W/cm²,比平板电池低,但管式电池的衰减率、热循环稳定性比平板电池好得多。单池最长寿命实验达 70 000 h,远远超过固定电站要求的 40 000 h 的目标。管式 SOFC 可带压运行,可以和燃气轮机或蒸汽轮机集成一体,形成联合发电系统,总效率可高达 80%,甚至更高。这种联合发电技术将管式 SOFC 连接在燃气轮机的下游,利用燃气轮机未燃烧完全的尾气进一步发电,然后再用 SOFC 排出的高质量高温热源去推动下游的蒸汽轮机发电。这是一种理想的联合发电方式,效率很高。管式 SOFC 商业化的主要困难是造价太高,目前每千瓦造价是常规火力发电的几倍。

管式 SOFC 造价高的主要原因有:①需采用多步电化学沉积方法(EVD)制备 YSZ 膜、LaCrO₃ 连接层。目前 EVD 过程已减到了一步,即 YSZ 膜的 EVD 制备造价已大幅度降低。西门子-西屋公司仍在努力寻找有效的方法取代唯一的 EVD 步骤——YSZ 薄膜电解质的制备,进一步降低制作成本。②管式 SOFC 中的空气电极自身支撑管占总重量的 90% 以上。西门子-西屋公司已成功地以廉价的含 Nd、Pr、Ce 等杂质的 La₂O₃ 为原料代替高纯 La₂O₃,制备的 AES 管性能仅比用纯 La₂O₃ 制备的 AES 管降低 8%,完全达到性价比要求。因此空气电极材料费用降低了 70%。该公司经济分析表明,按目前的技术水平,如果 SOFC 年生产规模达到 3 MW,SOFC 系统每千瓦造价可达到 1 000 美元,价格上具有很强的竞争力。

2) 平板式 SOFC 系统

由于平板式 SOFC 制备工艺相对简单以及电池功率密度较高,近几年成为国际 SOFC 研究领域的主流,全球约 70% 的 SOFC 研究单位集中在平板式 SOFC 上。最大规模的平板 SOFC 的功率为 10.7 kW,由德国西门子公司开发成功。在 950 °C 以氢、氧为燃料时,功率密度为 0.6 W/cm²,远远超过管式电池。但电池的性能衰减较快,电池运行 1 400 h 后性能衰减约 19%。衰减率较高的原因是金属连接板中 Cr₂O₃ 的挥发造成阳极中毒。针对高温平板式电池对结构材料的苛刻要求以及性能衰减较快的问题,平板式电池发展趋势是降低电池的工作温度。

目前,国际上 YSZ 薄膜型中温(约 800 °C)SOFC 的研究已取得巨大进展。阳极负载型或阴极负载型的厚度从几微米到几十微米的 YSZ 致密膜制备技术已经得到解决,采用各种制备方法(如用 DC Magnetron Plasma 和其他较便宜的方法)可以制备出致密的 YSZ 膜。YSZ 薄膜型中温 SOFC 电池性能也有很大突破。约十几家研究单位制备的薄膜型电池在 800 °C 时功率密度达到 0.2 W/cm² 以上,已超过西屋公司管式 SOFC 在 1 000 °C 的功率密度。特别是美国 Allied Signal 公司开发的中温 SOFC,在 800 °C 时功率密度高达 0.54 W/cm²,电池总功率达 670 W,质量功率密度超过 1 kW/kg。更令人振奋的是,美国加州理工大学 Berkeley 分校及西北大学科研人员采用约 5 μm 的 YSZ 薄膜及通过电极界面修饰优化,使中温(750 °C)SOFC 的功率密度超过 1.0 W/cm²。中温 SOFC 将是平板电池的主流,未来具有很大的发展潜力。

MOCB 结构目前的功率规模达到 5 kW。由两组 40 个单电池的电池模块组成,单电池面积 200 mm×200 mm。在 0.77 V 时,电池的电流密度为 0.29 A/cm²,功率密度为 0.223 W/cm²。HEXIS 结构 SOFC 已达到了 1 kW 级的规模。电池在 0.8 V 时电流密度达到 0.15 A/cm²,功率密度为 0.12 W/cm²。

我国早在 20 世纪 50 年代就开展燃料电池方面的研究,在燃料电池关键材料、关键技术的创

新方面取得了许多突破。政府十分注重燃料电池的研究开发,陆续开发出百瓦级-30 kW 级氢氧燃料电池、燃料电池电动汽车等。燃料电池技术特别是质子交换膜燃料电池技术也得到了迅速发展,开发出 60 kW、75 kW 等多种规格的质子交换膜燃料电池组,开发出电动轿车用净输出 40 kW、城市客车用净输出 100 kW 燃料电池发动机,使中国的燃料电池技术跨入世界先进国家行列。

在当今全球能源紧张、油价高涨的时代,寻找新能源作为化石燃料的替代品是当务之急。因为氢能的优势明显,清洁、高效,因此得到各国政府的大力支持,加上各种能源动力企业对燃料电池的发展信心十足,所以燃料电池未来市场将有巨大的上升空间。

思考题

- [1] 说明燃料电池的工作原理及其特点。
- [2] 说明质子交换膜燃料电池的特性。
- [3] 简述固体氧化物燃料电池的结构与性能。
- [4] 简述熔融碳酸盐燃料电池的结构与性能。

参考文献

- [1] 雷永泉,新能源材料. 天津:天津大学出版社,2002.
- [2] 管从胜,杜爱玲,杨玉国. 高能化学电源. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3] 陈军,陶占良,苟兴龙. 化学电源-原理、技术与应用. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 李建保,李敬锋. 新能源材料及其应用技术. 北京:清华大学出版社,2005.
- [5] 樊玉欠,邵海波,王建明,等. 非贵金属催化的碱性硫离子燃料电池放电特性. 物理化学学报,2012,28(1):90-93.
- [6] 庄树新,刘素琴,张金宝,等. 钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 纳米孔材料在 $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池中的应用. 物理化学学报,2012,28(2):355-360.
- [7] 邵建全,安胜利,宋希文,等. 固体氧化物燃料电池阴极材料研究进展. 材料导报,2011,25(12):9-12.
- [8] Yamamoto O. Solid Oxide fuel cells:Fundamental aspects and prospects. *Electrochim Acta*,2000,45:2423.
- [9] 朱科,石继仙. 燃料电池技术领域中国专利申请状况分析. 统计与分析,2012,1:40-43.
- [10] 张锐显. 燃料电池中催化剂的研究进展. 新疆化工,2011,1:15-17.
- [11] 张海艳,曹春晖,赵健,等. 燃料电池 Pt 基核壳结构电催化剂的最新研究进展. 催化学报,2012,33(2):222-229.
- [12] Sun C W, Hui R, Roller J. Cathode material for solid fuel cell: A review. *J Solid State Electrochem*,2009,DOI:10.1007/s10008-009-0932-0.



太阳能电池材料

本章内容提要

太阳能电池是利用可持续的太阳能资源最有效的方法之一,也是解决世界范围内的能源危机和环境问题的一条重要途径。本章介绍太阳能电池的原理、结构与特性及太阳能发电系统,最后介绍太阳能发电系统的主要应用。

5.1 太阳能电池发展概况

太阳能是一种储量极其丰富的可再生能源,有取之不尽、用之不竭、安全环保等优点,引起了人们极大的关注。太阳能的有效利用方式有光-热转换、光-电转换和光-化学转换三种方式,太阳能的光电利用是近些年来发展最快、最具活力的研究领域。太阳能电池是利用太阳光与材料相互作用直接产生电能的器件。由于半导体材料的禁带宽度($0\sim 3.0\text{ eV}$)与可见光的能量($1.5\sim 3.0\text{ eV}$)相对应,所以当光照射到半导体上时,能够被部分吸收,产生光伏效应,太阳能电池是利用这一效应制成的。

1839年,法国物理学家 A. E. Becquerel 首次发现用两片金属浸入溶液构成的伏打电池,光照时会产生额外电势,他把这种现象称为“光生伏打效应”。1883年,Charles Fritts 在锑半导体上覆上一层极薄的金层形成半导体金属结,成功制备第一块太阳能电池,该器件只有 1% 的效率。到了 1930 年代,照相机的曝光计广泛地使用光起电力行为原理。1946 年 Russell Ohl 申请了现代太阳能电池的制造专利。1950 年代,随着对半导体物性的逐渐了解,以及加工技术的进步,1954 年当美国的贝尔实验室在用半导体做实验发现在硅中掺入一定量的杂质后对光更加敏感这一现象后,第一个实用的硅太阳能电池在 1954 年诞生在贝尔实验室,标志着太阳能电池技术时代的到来。太阳能电池最早应用于空间科学上,后来扩大到其他许多领域。1958 年美国发射了世界上第一颗用太阳能供电的“先锋 1 号”地球卫星。由六块太阳能电池平板组成的太阳能电池阵列,镶嵌在球形的卫星表面作为电源。我国 1958 年开展了太阳能电池的研制工作,1971 年首次发射了用太阳能电池作为电源的人造卫星。当时太阳能电池造价昂贵,发展受限。1970 年代能源危机时,世界各国就开始察觉到了能源开发的重要性。1973 年发生了石油危机,人们开始把太阳能电池的应用转向地面应用。随着科技的进步,近三十多年来,光伏技术有了迅速的发展。

首先是制造技术有了很大改进。过去制造太阳能电池常用的半导体材料是 Si、CdS、CaAs 等晶体,其中用 CaAs 做成的太阳能电池,光电转换效率高达 25% 以上,但因成本很高,限制了它的应用。20 世纪 70 年代以后,人们开始采用廉价的非晶硅材料制造太阳能电池,探索新的制造技术。经过多年研究,已研制出单晶硅电池、多晶硅电池、非晶硅电池和薄膜电池以及多种化合

物电池,电池的转换效率显著提高。2011年,商业化单晶硅太阳能电池的转换效率达到18.3%,多晶硅达到15.8%。

其次是生产成本不断下降。随着光伏技术的进步和产业规模的扩大,太阳能电池制造成本和价格随之下降。1995年晶体硅电池组件价格约6.5\$/Wp左右,2000年即降至5.0\$/Wp,2002年又降至3.0~3.5\$/Wp,短短7年间下降了47%~54%。组件成本价格的下降不仅是技术进步的结果,也是生产规模扩大的必然产物。目前单晶硅电池和多晶硅电池的价格降到2.70~3.00\$,非晶硅电池和薄膜太阳能电池的价格是2.00~3.00\$。2010年晶体硅太阳能电池的价格将下降到2\$/Wp,系统价格3.1\$/Wp,电价达到11¢kW·h。专家们估计,到2020年晶体硅太阳能电池的价格将下降到1.0\$/Wp,系统价格1.52\$/Wp,电价5.3¢kW·h,达到与其他发电方式相当的水平。其中,主要发展方向为薄膜太阳能电池,太阳能电池成本还有可能更大幅度下降,从而进一步改善太阳光伏系统的经济性。

太阳能电池广泛应用于通信、交通、石油、气象、国防、农村电气化等诸多领域,太阳能电池使用量每年以高于20%的速率增长。随着太阳能电池转换效率和生产技术的不断提高,太阳能电池的应用越来越广泛。目前,在美国、日本和以色列等国家,已经大量使用太阳能装置,而且更朝着商业化的目标前进。

5.1.1 太阳能电池的种类

随着材料的不断开发和相关技术的发展,太阳能电池的种类越来越多,有不同的分类方法。

1. 按照所用材料分类

太阳能电池根据所用材料的不同可分为硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、有机半导体太阳能电池及纳米晶太阳能电池等类型。其中硅是最丰富、最便宜的材料,它的制造工艺也是最先进的,因此硅太阳能电池是目前发展最成熟的,在应用中居主导地位。

硅太阳能电池可分为结晶硅系太阳能电池和非晶硅系太阳能电池。而结晶硅系又可分成单晶硅太阳能电池和多晶硅太阳能电池,如图5-1所示。

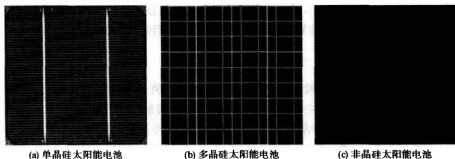


图5-1 硅太阳能电池

多元化合物薄膜太阳能电池材料为无机盐,主要包括Ⅲ-V族化合物(砷化镓GaAs、镓铟磷GaInP)、Ⅱ-Ⅳ族化合物(硫化镉CdS、磷化锌Zn₃P₂)、Ⅰ-Ⅲ-Ⅳ族三元化合物铜铟硒薄膜太阳能电池(CuInSe₂、CIS)以及CIS中掺入Ga的铜铟镓硒薄膜太阳能电池(CuInGaSe₂、CIGS)等。

导电聚合物是一种有机半导体物质,它的发现为太阳能电池提供了一种全新的材料。有机半导体太阳能电池可分成色素增感型太阳能电池以及有机薄膜(固体)太阳能电池等。

染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池(DSSC)模拟自然界中植物利用太阳光进行光合作用,将太阳光转化为电能。目前,DSSC 电池光电效率稳定在 10%以上,其制作工艺简单,不需昂贵设备与高洁净度的厂房设施,制作成本仅为硅太阳能电池的 1/10~1/5。

太阳能电池的种类如表 5-1 所示。

表 5-1 太阳能电池的种类

太阳能电池种类		太阳能电池材料
硅太阳能电池	结晶态	单晶太阳能电池
		多晶太阳能电池
		多晶薄膜太阳能电池
	非晶态	非晶太阳能电池
多元化合物薄膜太阳能电池	Ⅲ-V 族	GaAs, InP, GaInP
	Ⅱ-VI 族	CdS, CdTe, Cu_2S
	I-Ⅲ-VI 族	CuInSe_2 , CuInS_2
有机半导体太阳能电池	色素增感	DSSC
	有机薄膜	ITO/六噻吩/Al, MEH-PPV/C60
纳米晶太阳能电池	薄膜	染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池(DSSC) 染料敏化 ZnO 纳米晶太阳能电池

2. 按结的构成分类

1) 同质结太阳能电池

同质结太阳能电池由同一种半导体材料构成一个或多个 p-n 结的太阳能电池。如,硅太阳能电池、砷化镓太阳能电池等。

2) 异质结太阳能电池

异质结太阳能电池是用两种不同禁带宽度的半导体材料在相接的界面上构成一个异质 p-n 结的太阳能电池。如非晶硅/晶硅异质结太阳能电池、氧化铜锡/硅太阳能电池、硫化亚铜/硫化镉太阳能电池等。

3) 肖特基结太阳能电池

肖特基结太阳能电池是用金属和半导体接触组成一个“肖特基势垒”的太阳能电池,也叫做 MS 太阳能电池。其原理是基于在一定条件下金属-半导体接触时可产生类似于 p-n 结可整流接触的肖特基效应。如铂/硅肖特基结太阳能电池、铝/硅肖特基结太阳能电池等。目前,这种结构的电池已发展成为金属-氧化物-半导体太阳能电池,即 MOS 太阳能电池和金属-绝缘体-半导体太阳能电池,即 MIS 太阳能电池。

4) 液结太阳能电池

液结太阳能电池利用敏化纳米半导体把太阳能转化为电能,其发电原理也是光生伏特效应。当液结太阳能电池工作时,光阳极上的敏化剂受光子的激发向半导体的导带释放电子,从而产生载流子;阴极从外电路中获得电子;电解质中的氧化还原可逆电对,例如 I^-/I_2 则通过氧化还原反应使阳极和阴极上的电子转移得以连续进行,周而复始地进行激发/氧化/还原这个循环,持续的光电流就由此产生。

3. 按材料的结晶状态分类

太阳能电池按结晶状态分为单晶、多晶、薄膜、绒面和非晶态等太阳能电池。其中市场上常见的是单晶太阳能电池,绒面和多晶太阳能电池也逐渐被人们采用。

4. 按太阳能发展阶段分类

从生产技术的成熟度来区分,太阳能电池可分为以下几个阶段。

第一代太阳能电池:晶体硅电池;

第二代太阳能电池:各种薄膜电池。包括非晶硅薄膜电池(α -Si)、碲化镉太阳能电池(CdTe)、铜铟镓硒太阳能电池(CIGS)、砷化镓太阳能电池、纳米二氧化钛染料敏化太阳能电池等。

第三代太阳能电池:各种超叠层太阳能电池、热光伏电池(TPV)、量子阱及量子点超晶格太阳能电池、中间带太阳能电池、上转换太阳能电池、下转换太阳能电池、热载流子太阳能电池、碰撞离子化太阳能电池等新概念太阳能电池。

第四代太阳能电池:量子点型之后的下一代太阳能电池。挪威 EnSol 公司与英国莱斯特大学发现了与第四代太阳能电池相关的基本原理,可实现非常高的转换效率,而且有可能低成本制造太阳能电池,目标是在 2016 年之前实现实用。

5.1.2 太阳能电池的特点

由于太阳能电池可以将太阳的光能直接转换成电能,无复杂部件、无转动部分、无噪声等,因此,使用太阳能电池的太阳能光伏发电是太阳能利用较为理想的方式之一。太阳能发电具有如下特点。

(1) 太阳能无公害,是一种取之不尽、用之不竭的清洁能源,另外,石油、煤炭资源是有限的,而太阳能是一种半永久性的能源,太阳能发电不需燃料费用;

(2) 有太阳的地方便可发电,因此使用方便,通常的火力、水力发电方式,发电站一般远离负荷,需要输电,而太阳能电池可设置在负荷所在地就近为负荷提供电力;

(3) 结构简单、无可动部分、无机械磨损,因此,使用寿命较长,理论上可以做到半永久性,晶硅太阳能电池寿命达 25 年以上。

(4) 太阳能电池能直接将光能转换成电能,不会产生废气、有害物质等,发电时无噪声,管理和维护简便;

(5) 太阳能电池的发电随入射光、季节、天气、时刻等的变化而变化,夜间不能发电;

(6) 太阳光强的变化对于太阳能电池的输出电压影响较小,也就是说其输出电压比较平稳,很适合蓄电池的充电。

(7) 所产生的电是直流电,并且无蓄电功能,要有充电的蓄电池相配合;

(8) 目前发电成本较高,要和其他发电设备相竞争,需要大大地降低其成本至几十分之一。

5.1.3 太阳能发电的方式

太阳能发电的方式有两种,一种是光-热-电转换方式,另一种是光-电直接转换方式。太阳能光伏发电的商业化程度较热发电要高。

(1) 光-热-电转换 太阳能热发电是将太阳能聚集起来,加热工质,以驱动汽轮发电机发电。前一个过程是光-热转换过程,后一个过程是热-电转换过程,与普通的火力发电一样,太阳能热发电的缺点是效率很低而成本很高,它的投资至少要比普通火电站贵 5~10 倍。因此,目前只能小规模地应用于特殊的场合,而大规模利用在经济上很不合算,还不能与普通的火电站或核

电站相竞争。按太阳能采集方式划分,目前热发电系统主要有三种类型:槽式线聚焦系统、塔式系统和碟式系统。槽式系统是利用抛物柱面槽式反射镜将阳光聚焦到管状的接收器上,并将管内的传热工质加热产生蒸气,推动常规汽轮机发电,系统效率达到 13.65%;塔式系统是利用众多的定日镜,将太阳热辐射反射到置于高塔顶部的高温集热器(太阳锅炉)上,加热工质产生过热蒸气,或直接加热集热器中的水产生过热蒸气,驱动汽轮机发电机组发电;碟式系统利用曲面聚光反射镜,将入射阳光聚集在焦点处,在焦点处直接放置斯特林发动机发电。在这三种系统中,目前只有槽式发电系统实现了商业化。

(2) 光-电直接转换 该方式是利用光伏效应,将太阳辐射能直接转换成电能,光-电转换的基本装置就是太阳能电池。太阳能电池有一个半导体光电二极管,当太阳光照到光电二极管上时,光电二极管就会把太阳的光能变成电能,产生电流。当许多个电池串联或并联起来就可以成为有比较大的输出功率的太阳能电池方阵。

5.2 太阳能电池原理

太阳能电池是通过光伏效应或者光化学效应直接把光能转化成电能的装置。能产生光伏效应的材料有许多种,如单晶硅、多晶硅、非晶硅、砷化镓、硒铜铜等。它们的发电原理基本相同。光化学电池是由光子能量转换成自由电子,电子通过电解质转移到另外的材料,然后向外供电的。以光伏效应工作的薄膜式太阳能电池为主流,而以光化学效应原理工作的太阳能电池则还处于萌芽阶段。本章以硅太阳能电池为例,讨论光伏发电的原理。

5.2.1 半导体的结构

1. Si 半导体的结构

硅的原子序数为 14,它的原子核周围有 14 个电子。每个 Si 原子各有 4 个最外层电子,通常称其有 4 个价电子,它们分别与周围另外 4 个硅原子的价电子组成共价键,这 4 个原子的地位是相同的,所以它们以对称的四面体方式排列起来,组成了金刚石晶格结构。硅的结构示意如图 5-2 所示。由于共价键中的电子同时受两个原子核引力的约束,具有很强的结合力,不但使各自原子在晶体中严格按一定形式排列形成点阵,而且自身没有足够的能量不易脱离公共轨道。

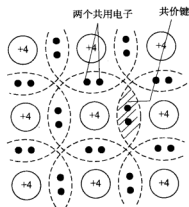


图 5-2 硅的结构示意图

2. 本征半导体

完全不含杂质且无晶格缺陷的纯净半导体称为本征半导体。实际半导体不能绝对的纯净,本征半导体一般是指导电主要由材料的本征激发决定的纯净半导体。硅和锗都是四价元素,其原子核最外层有四个价电子。它们都是由同一种原子构成的“单晶体”,属于本征半导体。

在绝对零度温度下,半导体电子填满价带,导带是空的。因此,这时半导体和绝缘体的情况相同,不能导电。但是,半导体处于绝对零度是一个特例。在一般情况下,由于温度的影响,价电子在热激发下有可能克服原子的束缚跳出来,使共价键断裂。这个电子离开本来的位置在整个晶体内活动,也就是说价电子由价带跳到导带,成为能导电的自由电子;与此同时,在价键中留下一个空位,称为“空穴”,也可以说价带中留下了一个空位,产生了空穴,如图 5-3 所示。

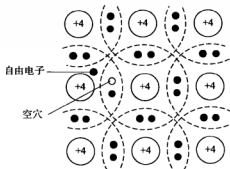


图 5-3 具有断键的硅晶体

空穴可被相邻满键上的电子填充而出现新的空穴,也可以说价带中的空穴可被其相邻的价电子填充而产生新的空穴。这样,空穴不断被电子填充,又不断产生新的空穴,结果形成空穴在晶体内的移动。空穴可以被看成是一个带正电的粒子,它所带的电荷与电子相等,但符号相反。这时自由电子和空穴在晶体内的运动都是无规则的,所以并不产生电流。如果存在电场,自由电子将沿着与电场方向相反的方向运动而产生电流,空穴将沿着与电场方向相同的方向运动而产生电流。因电子产生的导电叫做电子导电;因空穴产生的导电叫做空穴导电。这样的电子和空穴称为载流子。本征半导体的导电就是由于这些载流子(电子和空穴)的运动所以称为本征导电。半导体的本征导电能力很小,硅在 300 K 时的本征电阻率为 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

半导体中有自由电子和空穴两种载流子传导电流,而金属中只有自由电子一种载流子,这也是两者之间的差别之一。

3. p 型与 n 型半导体

在常温下本征半导体中只有为数极少的电子-空穴对参与导电,部分自由电子遇到空穴会迅速恢复合成成为共价键电子结构,所以从外特性来看它们是不导电的。实际使用的半导体都掺有少量的某种杂质,使晶体中的电子数目与空穴数目不相等。为增加半导体的导电能力,一般都在 4 价的本征半导体材料中掺入一定浓度的硼、镓、铝等 3 价元素或磷、砷、锑等 5 价元素,这些杂质元素与周围的 4 价元素组成共价键后,即会出现多余的电子或空穴。

其中掺入 3 价元素(又称受主杂质)的半导体,在硅晶体中就会出现一个空穴,这个空穴因为没有电子而变得很不稳定,容易吸收电子而中和,形成 p 型半导体,如图 5-4 所示。在 p 型半导体中,位于共价键内的空穴只需外界给很少能量,即会吸引价带中的其他电子摆脱束缚过来填充,电离出带正电的空穴,由此产生出因空穴移动而形成带正电的空穴传导电流。同时该 3 价元

素的原子即成为带负电的阴离子。

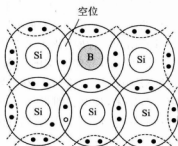


图 5-4 掺入硼时硅的结构示意图

同样,硅掺入少量 5 价元素(又称施主杂质)的半导体,在共价键之外会出现多余的电子,形成 n 型半导体(图 5-5)。位于共价键之外的电子受原子核的束缚力要比组成共价键的电子小得多,只需得到很少能量,即会电离出带负电的电子激发到导带中去。同时该 5 价元素的原子即成为带正电的阳离子。由此可见,不论是 p 型还是 n 型半导体,虽然掺杂浓度极低,它们的半导体导电能力却比本征半导体大得多。

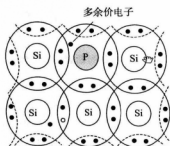


图 5-5 掺入磷时硅的结构示意图

由前述可知,在半导体的导电过程中,运载电流的粒子,可以是带负电的电子,也可以是带正电的空穴,这些电子或空穴就叫“载流子”。每立方厘米中电子或空穴的数目就叫做“载流子浓度”,它是决定半导体电导率大小的主要因素。

在本征半导体中,电子的浓度和空穴的浓度是相等的。在含有杂质的和晶格缺陷的半导体中,电子和空穴的浓度不相等。我们把数目较多的载流子叫做“多数载流子”,简称“多子”;把数目较少的载流子叫做“少数载流子”,简称“少子”。例如,n 型半导体中,电子是“多子”,空穴是“少子”;p 型半导体中则相反。

4. p-n 结

在一块完整的硅片上,用不同的掺杂工艺使其一边形成 n 型半导体,另一边形成 p 型半导体,那么在导电类型不同的两种半导体的界面附近就形成了 p-n 结。p-n 结是构成各种半导体器件的基础。

在 n 型半导体和 p 型半导体结合后[图 5-6(a)],由于 n 型半导体中含有较多的电子,而 p 型半导体中含有较多的空穴,在两种半导体的界面区域会形成一个特殊的薄层,n 区一侧的电子浓度高,形成一个要向 p 区扩散的正电荷区域;同样,p 区一侧的空穴浓度高,形成一个要向 n

区扩散的负电荷区域。n区和p区交界面两侧的正、负电荷薄层区域,称之为“空间电荷区”,有时又称为“耗尽区”,即p-n结,如图5-6(b)所示。扩散越强,空间电荷区越宽。

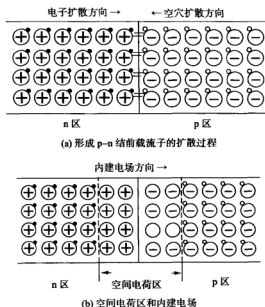


图 5-6 p-n 结示意图

在 p-n 结内,有一个由 p-n 结内部电荷产生的、从 n 区指向 p 区的电场,叫做“内建电场”或“自建电场”。由于存在内建电场,在空间电荷区内将产生载流子的漂移运动,使电子由 p 区拉回 n 区,使空穴由 n 区拉回 p 区,其运动方向正好和扩散运动的方向相反。

开始时,扩散运动占优势,空间电荷区内两侧的正负电荷逐渐增加,空间电荷区增宽,内建电场增强;随着内建电场的增强,漂移运动也随之增强,阻止扩散运动的进行,使其逐步减弱;最后,扩散的载流子数目和漂移的载流子数目相等而运动方向相反,达到动态平衡。此时在内建电场两边,n区的电势高,p区的电势低,这个电势差称作 p-n 结势垒,也叫“内建电势差”或“接触电势差”,用符号 V_D 表示。

电子从 n 区流向 p 区,p 区相对于 n 区的电势差为负值。由于 p 区相对于 n 区的电势为 $-V_D$ (取 n 区电势为零),所以 p 区中所有电子都具有一个附加电势能:

$$\text{电势能} = \text{电荷} \times \text{电势} = (-q) \times (-V_D) = qV_D$$

通常将 qV_D 称作“势垒高度”。势垒高度取决于 n 区和 p 区的掺杂浓度,掺杂浓度越高,势垒高度就越高。

当 p-n 结加上正向偏压(即 p 区接电源的正极,n 区接负极),此时外加电压的方向与内建电场的方向相反,使空间电荷区中的电场减弱。这样就打破了扩散运动和漂移运动的相对平衡,有电子源源不断地从 n 区扩散到 p 区,空穴从 p 区扩散到 n 区,使载流子的扩散运动超过漂移运动。由于 n 区电子和 p 区空穴均是多子,通过 p-n 结的电流(称为正向电流)很大。

当 p-n 结加上反向偏压(即 n 区接电源的正极,p 区接负极),此时外加电压的方向与内建电场的方向相同,增强了空间电荷区中的电场,载流子的漂移运动超过扩散运动。这时 n 区中的

空穴一旦到达空间电荷区边界,就要被电场拉向 p 区; p 区的电子一旦到达空间电荷区边界,也要被电场拉向 n 区。它们构成 p-n 结的反向电流,方向是由 n 区流向 p 区。由于 n 区中的空穴和 p 区的电子均为少子,故通过 p-n 结的反向电流很快饱和,而且很小。电流容易从 p 区流向 n 区,不易从相反的方向通过 p-n 结,这就是 p-n 结的单向导电性。太阳能电池正是利用了光激发少数载流子通过 p-n 结而发电的。

5.2.2 太阳能电池的工作原理

太阳能电池是以半导体 p-n 结上接受太阳光照产生光生伏特效应为基础,直接将光能转换成电能的能量转换器。其工作原理是:当太阳能电池受到光照时,光在 n 区、空间电荷区和 p 区被吸收,分别产生电子-空穴对。由于从太阳能电池表面到体内入射光强度成指数衰减,在各处产生光生载流子的数量有差别,沿光强衰减方向将形成光生载流子的浓度梯度,从而产生载流子的扩散运动。n 区中产生的光生载流子到达 p-n 结区 n 侧边界时,由于内建电场的方向是从 n 区指向 p 区,静电力立即将光生空穴拉到 p 区,光生电子阻留在 n 区。同理,从 p 区产生的光生电子到达 p-n 结区 p 侧边界时,立即被内建电场拉向 n 区,空穴被阻留在 p 区。同样,空间电荷区中产生的光生电子-空穴对则自然被内建电场分别拉向 n 区和 p 区。p-n 结及两边产生的光生载流子就被内建电场分离,在 p 区聚集光生空穴,在 n 区聚集光生电子,使 p 区带正电, n 区带负电,在 p-n 结两边产生光生电动势。上述过程通常称作“光生伏打效应”或“光伏效应”。因此,太阳能电池也叫光伏电池,其工作原理可分为三个过程:首先,材料吸收光子后,产生电子-空穴对;然后,电性相反的光生载流子被半导体中 p-n 结所产生的静电场分开;最后,光生载流子被太阳能电池的两极所收集,并在电路中产生电流,从而获得电能。

如果在电池两端接上负载电路,则被结所分开的电子和空穴,通过太阳能电池表面的栅线汇集,在外电路产生光生电流(图 5-7)。从外电路看, p 区为正, n 区为负,一旦接通负载, n 区的电子通过外电路负载流向 p 区形成电子流;电子进入 p 区后与空穴复合,变回呈中性,直到另一个光子再次分离出电子-空穴对为止。人们约定电流的方向与正电荷的流向相同,与负电荷的流向相反,于是太阳能电池与负载接通后,电流是从 p 区流出,通过负载而从 n 区流回电池。

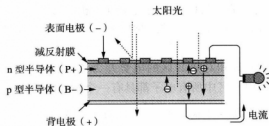


图 5-7 太阳能电池的发电原理图

5.3 太阳能电池的结构与特性

5.3.1 太阳能电池的结构

太阳能电池的构造多种多样,一般的硅太阳能电池的构造如图 5-8 所示。现在多使用由 p 型半导体与 n 型半导体组合而成的 p-n 结型太阳能电池。主要由 p 型/n 型半导体、电极、防反

射膜、组件封装材料等构成。

由于半导体不是电的良导体,电子在通过 p-n 结后如果在半导体中流动,电阻非常大,损耗也就非常大。但如果在上层全部涂上金属,阳光就不能通过,电流就不能产生,因此一般用金属网格覆盖 p-n 结(如图 5-8 中的梳状电极),以增加入射光的面积,称为表面电极;由电池底部引出的电极为背电极。

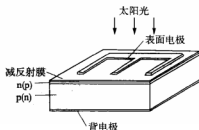


图 5-8 晶体硅太阳能电池结构示意图

硅表面非常光亮,会反射掉大量的太阳光,不能被电池利用。为此,在硅表面涂上了一层反射系数非常小的保护膜(图 5-8),将反射损失减小到 5%,甚至更小。另外,为了提高入射光能的利用率,除了半导体表面涂上减反射膜外,还可把电池表面做成绒面或 V 形槽,绒面太阳能电池是在(100)取向的 Si 表面用择优腐蚀方法制成一个个由(111)小平面围成的小四角锥体,如图 5-9 所示。当阳光入射到锥体的一个小面可反射到另一锥体的一个小面上而不致损失掉,表面反射率可降低至约 20%,而平的 Si 表面反射率为 35%,在表面增涂减反射膜可使反射率降至百分之几。反射率的降低增加了 I_{sc} 和 V_{oc} ,提高了电池的效率 η ,AM0 效率可增至约 15%。V 形槽多结太阳能电池是在(100)取向 Si 上通过热生长 SiO_2 择优腐蚀制得许多梯形的 p^+nn^+ 或 p^+pn^+ 结串联构成电池,形成一个个 V 型槽。入射光在一个 V 型槽内作多次反射,相当于提高了光入射的有效厚度。

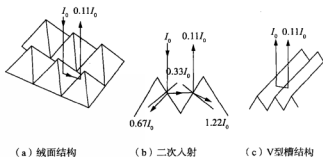


图 5-9 绒面太阳能电池的绒面结构和 V 型槽结构示意图及二次入射原理

太阳能电池一般分为 p^+/n 和 n^+/p 两种结构。其中带有“+”上标的第一位符号表示电池表面光照层-扩散顶区的半导体材料类型,而第二位符号,则表示电池衬底的半导体材料类型。太阳能电池输出电压的极性,以 p 端为正,以 n 端为负极。当太阳能电池独立作为电源使用时,它应处于正向供电状态工作;当它与其他电源混合供电时,太阳能电池极性的接法不同决定了电池是处于正向偏置还是处于反向偏置的形式。

一个单体太阳能电池只能提供出大约 0.45~0.50 V 的电压、20~25 mA 的电流,远远低于

实际供电电源的需要。所以在应用时,要根据需要将多个单体电池并联或串联起来使用,并封装在透明的外壳内,形成特定的太阳能电池组件。一般一个电池组件由 36 个单体电池组成,大约产生 16 V 的电压。如果需要,还可把多个电池组件再组合成光伏阵列来使用。太阳能电池的单体、组件和阵列的示意如图 5-10 所示。

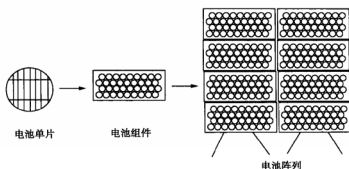


图 5-10 太阳能电池的单体、组件和阵列的示意图

5.3.2 太阳能电池的特性

太阳能电池的特性一般包括太阳能电池的输入-输出特性、分光特性、照度特性以及温度特性。

1. 太阳能电池的输入-输出特性

图 5-11 为太阳能电池的输入-输出特性,也称为电压-电流特性,简称伏安特性。其表征太阳能电池将太阳的光能转换成电能的能力。图中的实线为太阳能电池被光照射时的电压-电流特性,虚线为太阳能电池未被光照射时的电压-电流特性。

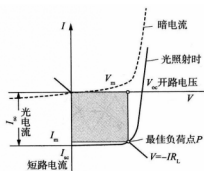


图 5-11 太阳能电池的电压-电流特性

无光照射时的暗电流相当于 p-n 结的扩散电流,其电压-电流特性可用下式表示:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (5-1)$$

式中 I_0 ——逆饱和电流的作用,由 p-n 结两端的少数载流子和扩散常量决定的常数;

V ——光照时的太阳能电池的端子电压;

n ——二极管因子;

k ——玻耳兹曼常数；

T ——温度，℃。

p-n 结被光照射时，所产生的载流子的运动方向与式(5-1)中的电流方向相反，用 I_{sc} 表示。光照射时的太阳能电池端子电压 V 与光电流密度 I_{ph} 的关系如下：

$$I_{ph} = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{sc} \quad (5-2)$$

式中， I_{sc} 与被照射的光的强度有关，相当于太阳能电池端子短路时的电流，称为短路光电流。

由式(5-2)可知，当太阳能电池是开路状态时，将会产生与光电流的大小对应的电压，即开路电压，用 V_{oc} 表示。太阳能电池端子开路时， $I_{ph}=0$ ， V_{oc} 可用式(5-3)表示：

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln \left[\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right] \quad (5-3)$$

当太阳能电池接上最佳负载电阻时，其最佳负荷点 P 为电压-电流特性上的最大电压 V_m 与最大电流 I_m 的交点，图中的阴影部分的面积相当于太阳能电池的输出功率 P_{out} ，其式如下：

$$P_{out} = VI = V \left[I_{sc} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \right] \quad (5-4)$$

由于最佳负荷点 P 处的输出功率为最大值，因此，由下式即可得到太阳能电池的最佳工作电压 V_{op} 以及最佳工作电流 I_{op} ：

$$\frac{dP_{out}}{dV} = 0 \quad (5-5)$$

最佳工作电压 V_{op} 为：

$$\exp\left(\frac{eV_{op}}{nkT}\right) \left(1 + \frac{eV_{op}}{nkT} \right) = \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \quad (5-6)$$

最佳工作电流 I_{op} 为：

$$I_{op} = \frac{(I_{sc} + I_0) eV_{op} / (nkT)}{1 + eV_{op} / (nkT)} \quad (5-7)$$

当光照射在太阳能电池上时，太阳能电池的电压与电流的关系可以简单地用图 5-12 所示的特性来表示。如果用 I 表示电流，用 V 表示电压，也可称为 $I-V$ 曲线。图中： V_{oc} 为开路电压；

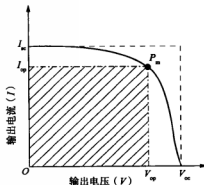


图 5-12 太阳能电池的电压-电流特性

I_{sc} 为短路电流; V_{op} 为最佳工作电压; I_{op} 为最佳工作电流。

1) 开路电压 V_{oc}

图中横坐标上所示的电压 V_{oc} 称为开路电压,即太阳能电池的正、负极之间未被连接的状态,即开路时的电压。单位用 V(伏特)表示。太阳能电池单元的开路电压一般为 0.5~0.8 V。用串联的方式可以获得较高的电压。

2) 短路电流 I_{sc}

太阳能电池的正、负极之间用导线连接,正负极之间短路状态时的电流用 I_{sc} 表示,单位为 A(安培)。短路电流值随光的强度变化而变化。

另外,太阳能电池单位面积的电流称为短路电流密度,其单位是 A/m^2 或 mA/cm^2 。

3) 填充因子 F_F

实际太阳能电池的伏安特性曲线偏离矩形,偏离程度用填充因子 F_F 表示,这也是太阳能电池的一个重要参数。填充因子为图中的阴影部分的长方形面积($P_m = V_{op} \times I_{op}$)与虚线部分的长方形面积($V_{oc} \times I_{sc}$)之比:

$$F_F = \frac{V_{op} I_{op}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (5-8)$$

填充因子是一个无单位的量,是衡量太阳能电池输出电能能力性能的一个重要指标。 F_F 值越大,说明太阳能电池对光的利用率越高。填充因子为 1 时被视为理想的太阳能电池特性。一般地,填充因子的值小于 1.0,为 0.5~0.8。 F_F 取决于入射光强、材料的禁带宽度、理想系数、串联电阻和并联电阻等因素。

4) 太阳能电池的转换效率 η

太阳能电池的转换效率用来表示照射在太阳能电池上的光能量转换成电能的大小。太阳能电池的转换效率定义为太阳能电池的最大输出功率 P_m 与照射到太阳能电池的总辐射能 P_m 之比,即

$$\eta = \frac{P_m}{P_m} \times 100\% = \frac{F_F V_{oc} I_{sc}}{P_m} \times 100\% \quad (5-9)$$

例如,太阳能电池的面积为 $1 m^2$,太阳光的能量为 $1 kW/m^2$,如果太阳能电池的发电功率为 0.1 kW,则:

$$\text{太阳能电池的转换效率 } \eta = (0.1 kW / 1 kW) \times 100\% = 10\%$$

转换效率 10%意味着照射在太阳能电池上的光能只有十分之一的能量被转换成电能。

在太阳能电池的各种性能指标中,最重要的是从光转变到电的转换效率。在实际工作中,常在伏安特性曲线图中作出 $I \times V = \text{常数}$ 的等功率线。若输入功率一定,它即为等效率线,如图 5-13 所示。某条伏安曲线与某条效率线相切,则该等效率线代表的即为此 p-n 结的光电转换效率。理论计算得出,太阳能电池的热力学极限效率为 32%。但实际的效率低于此值,如单晶硅太阳能电池的效率约为 29%,串联电阻和表面反射等非理想因素,使效率降低到 10%~15%。所以,一般材料,根据不同参数算出的效率在 20%左右。选用 $E_g \approx 1.6 eV$ 的太阳能电池能达到的最佳效率约为 24%。

各种商品太阳能电池的转换效率如表 5-2 所示。

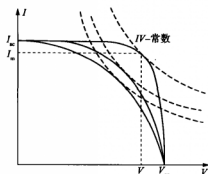
图 5-13 太阳能电池的等效效率线($I_{sc} = I_m$)

表 5-2 商品太阳能电池的转换效率

效率/% \ 年份	1995	2000	2010
太阳能电池			
单晶硅	15	18	22
多晶硅	14	16	20
非晶硅	7~9	10	14
薄膜硅	8~10	12	15
CdTe	7~9	12	15
CIS	7~9	12	14

由表 5-2 可以看出,单晶硅、多晶硅以及非晶硅太阳能电池中,单晶硅的转换效率最高,其次是多晶硅,非晶硅较低。CIS 等化合物薄膜太阳能电池及 Si 系薄膜太阳能电池被认为是继第一代单晶硅太阳能电池和第二代多晶硅、非晶硅等太阳能电池之后的第三代太阳能电池,近年来发展迅速,转换效率提升很大。根据美国再生能源实验室(NREL)公布,其 CIGS(CIS 中掺入 Ga)电池的实验室转换效率可达到 19.9%,进一步逼近多晶硅太阳能电池的 20.3%。

2. 太阳能电池的分光感度特性

对于太阳能电池来说,不同的光照射时所产生的电能是不同的。一般光的颜色(波长)与所转换生成的电能的关系,即用分光感度特性来表示。

太阳能电池的分光感度特性如图 5-14 所示。由图可见,不同的太阳能电池对于光的感度

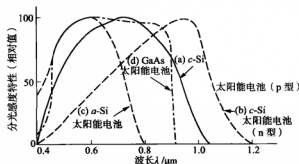


图 5-14 各种太阳能电池的分光感度特性

是不一样的,在使用太阳能电池时特别重要。图 5-15 所示为荧光灯的放射频谱与 AM-1.5 的太阳光频谱,荧光灯的放射频谱与非晶硅太阳能电池的分光感度特性非常一致。由于非晶硅太阳能电池在荧光灯下具有优良的特性,因此在荧光灯下(室内)使用的太阳能电池设备采用非晶硅太阳能电池较为合适。

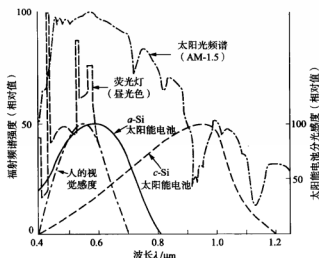


图 5-15 光源的放射频谱与太阳能电池的分光感度

3. 太阳能电池的照度特性

太阳能电池的照度特性是指硅型太阳能电池的电气性能与光照强度之间的关系。太阳能电池的功率随照度(光的强度)的变化而变化。图 5-16 为荧光灯的不同照度时,单晶硅太阳能电池以及非晶硅太阳能电池的电流-电压特性。

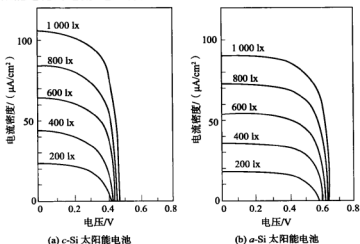


图 5-16 白色荧光灯的不同照度时太阳能电池的输出特性

- (1) 短路电流 I_{sc} 与照度成正比;
- (2) 开路电压 V_{oc} 随照度的增加而缓慢地增加。

另外,光的强度不同,太阳能电池的功率也不同,而填充因子 F_F 几乎不受照度的影响,基本保持一定。

4. 太阳能电池的温度特性

太阳能电池的温度特性指的是太阳能电池的工作环境温度和电池吸收光子后使自身温度升高对电池性能的影响。太阳能电池的功率随温度的变化而变化。如图 5-17 所示,太阳能电池的特性随温度的上升短路电流 I_{sc} 增加,温度再上升时,开路电压 V_{oc} 减小,转换效率(功率)变小。由于温度上升导致太阳能电池的功率下降,因此,有时需要用通风的方法来降低太阳能电池板的温度以便提高太阳能电池的转换效率,使功率增加。

太阳能电池的温度特性一般用温度系数表示。温度系数小说明即使温度较高,功率的变化也较小。

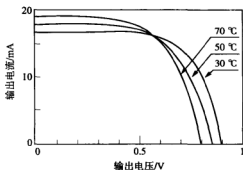


图 5-17 太阳能电池的温度特性

5.3.3 太阳能电池的等效电路

太阳能电池可用 p-n 结二极管 D、恒流源 I_{ph} 、太阳能电池的电极等引起的串联电阻 R_s 和相当于 p-n 结泄漏电流的并联电阻 R_{sh} 组成的电路来表示,如图 5-18 所示,该电路为太阳能电池的等效电路。

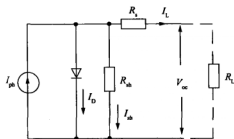


图 5-18 太阳能电池的等效电路图

其中, I_{ph} 为光生电流。 I_{ph} 之值正比于太阳能电池的面积和入射光的辐照度。 1 cm^2 太阳能电池的 I_{ph} 值均为 $16\sim 30\text{ mA}$ 。环境温度的升高, I_{ph} 值也会略有上升,一般来讲温度每升高 1°C , I_{ph} 值上升 $78\text{ }\mu\text{A}$ 。 I_D 为暗电流。无光照下的硅型太阳能电池的基本行为特性就类似于一个普通二极管。所谓暗电流指的是太阳能电池在无光照时,有外电压作用下 p-n 结内流过的单相电流。它的大小反映出在当前环境温度下,太阳能电池 p-n 结自身所能产生的总扩散电流的变化

情况。 I_L 为太阳能电池输出的负载电流。 V_{oc} 为电池的开路电压。所谓输出电压,是把太阳能电池置于 100 mW/cm^2 光源照射下,且太阳能电池输出两端开路($R_L \rightarrow \infty$)时所测得的输出电压值。太阳能电池的开路电压与入射光辐照度的对数成正比,与环境温度成反比,与电池面积的大小无关。温度每上升 1°C , V_{oc} 值约下降 $2\sim 3 \text{ mV}$ 。该值一般用高内阻的直流毫伏计测量。单晶硅太阳能电池的开路电压一般为 500 mV 左右,最高可达 690 mV 。 R_L 为电池的外负载电阻。 R_s 为串联电阻,一般小于 1Ω 。它主要由电池的体电阻、表面电阻、电极导体电阻、电极与硅表面间接触电阻和金属导体电阻等组成。 R_{sh} 为旁路电阻,一般为几千欧姆。它主要是由电池表面污浊和半导体晶体缺陷引起的漏电流所对应的 $p-n$ 结泄漏电阻和电池边缘的泄漏电阻等组成。

R_s 和 R_{sh} 均为硅型太阳能电池本身固有电阻,相当于太阳能电池的内阻。一个理想的太阳能电池,因串联的 R_s 很小、并联的 R_{sh} 很大,所以进行理想电路计算时,它们都可以忽略不计。致使理想的等效电路是相当于一个电流为 I_{ph} 的恒流源与一个二极管并联。此外,硅型太阳能电池等效电路还应包含由 $p-n$ 结形成的结电容和其他分布电容。由于太阳能电池是直流设备,通常没有高频交流分量,因此这些电容也可以忽略不计。

由等效电路图可以得出太阳能电池两端的电流和电压的关系为:

$$I_L = I_{ph} - I_D - \frac{V_D}{R_{sh}} = I_{ph} - I_0 \left[\frac{\exp(q(V_D + I_L R_s))}{n k T} - 1 \right] - \frac{V_D}{R_{sh}} \quad (5-10)$$

式中, I_0 为太阳能电池内部等效二极管的 $p-n$ 结反向饱和电流,它与该电池材料自身性能有关,反映了太阳能电池对光生载流子最大的复合能力,一般是常数,不会受光照强度的影响。 V_D 为等效二极管的端电压; q 为电子电荷, $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$; k 为玻耳兹曼常量, $0.86 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 。 T 为绝对温度。 n 为 $p-n$ 结的曲线常数。

为了使太阳能电池输出更大的功率,必须尽量减小串联电阻 R_s , 增大并联电阻 R_{sh} 。理想形式下(设 $R_s \rightarrow 0$; $R_{sh} \rightarrow \infty$)的等效电路的方程为

$$I_L = I_{ph} - I_D - \frac{V_D}{R_{sh}} = I_{ph} - I_D \quad (5-11)$$

5.4 太阳能发电系统

5.4.1 太阳能发电系统的构成

太阳能发电是利用太阳能电池板将太阳光辐射能量转化为电能直接发电方式,其发电系统主要由太阳能电池板、控制器、电能存储和变换环节构成的发电与电能变换系统等部分组成。太阳能电池板产生的电能经过电缆、控制器、储能等环节予以储存和转换,转换为负载所能使用的电能。为了多接受太阳光,可采用聚光器和向日自动跟踪器等装置。典型的太阳能发电系统构成如图 5-19 所示。

1. 太阳能电池板

太阳能电池板是太阳能发电系统中的核心部分,也是太阳能发电系统中价值最高的部分。其作用是将太阳的辐射能量转换为电能,或送往蓄电池中存储起来,或推动负载工作。

太阳能电池板是由几个或几十个电池元件串联、并联起来组成的阵列,并密封在透明的外壳中。常见的太阳能电池板的结构形式有以下三种:

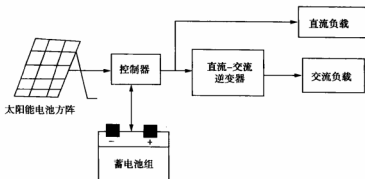


图 5-19 太阳能发电系统的构成

(1) **塑料壳型太阳能电池板** 电池板的外壳是透明塑料,在太阳能电池与外壳之间填满耐水透明树脂。这种太阳能电池板容易加工,但易受紫外线和温度的影响。

(2) **玻璃壳型太阳能电池板** 电池板的外壳使用强化玻璃,四周用经过防锈处理的金属框固定,内部填充耐水透明树脂。这种太阳能电池板耐候性良好、寿命长,但玻璃易破碎。

(3) **金属底座型太阳能电池板** 电池板的底座采用经过防锈处理的金属或玻璃强化塑料集成板,填充耐水透明树脂,这种太阳能电池板制造容易,造价低,适合于制作大型板。

2. 控制器

太阳能控制器一般由继电器和电子线路组成。它的作用是控制整个系统的工作状态,并对蓄电池起到过充电保护、过放电保护的作用。一般应装有直流电流表和直流电压表,分别用来测定短路电流、开路电压、充电和负载的电流电压,以监视太阳能电池板工作是否正常。还装有自动控制充放电的中间控制器,当充电电压达到蓄电池上限电压时,它能自动切断充电线路,停止对蓄电池充电;当蓄电池电压低于下限值时,能自动切断输出电路。因此,调节控制器不仅能使蓄电池电压保持在一定范围,而且能防止蓄电池因过充或过放而损坏。

3. 蓄电池

储能是太阳能发电系统中的重要部分,尤其当太阳能系统作为独立电力系统运行时,储能环节更是必不可少的组成部分。蓄电池是一种可以反复充电和放电的设备,一般为铅酸电池,小型系统中,也可用镍氢电池、镍镉电池或锂电池。其作用是在有光照时将太阳能电池板发出的电能储存起来,到需要的时候再释放出来。

4. 逆变器

逆变器是太阳能发电系统的关键部件。逆变器分直流变换器和交流变换器两种,直流变换器类似于开关电源,将直流电压和电流变换为不通电压等级的直流电压和电流;而交流逆变器是将直流电力逆变成交流电力。输出功率小时,可用一只三极管构成的单管逆变器。在输出功率较大的场合,广泛使用推挽式逆变器。目前,为了进一步提高逆变器的功率,采用自激多谐振振荡器,经过功率放大,再经过变压器升压后输出。

5.4.2 太阳能发电系统的分类

一般将太阳能发电系统分为三类:太阳能离网发电系统、太阳能并网发电系统及前两者的混合系统。

1. 太阳能离网发电系统

太阳能离网发电系统是将太阳能电池方阵产生的电流经过控制器调整,储存在蓄电池中,通过控制器和逆变器来满足用电需要,如图 5-20 所示。太阳能离网发电系统常应用于通信、遥测、检测设备电源,农村的集中供电、航标灯塔、路灯等。由于无需铺设远距离的输电线路,其建设投资小、周期短、安装简单、运行可靠,能够满足各种不同的离网电力需求。

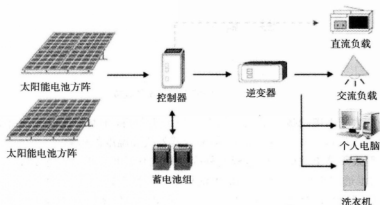


图 5-20 太阳能离网发电系统

2. 太阳能并网发电系统

太阳能并网发电系统是将太阳能电池产生的直流电流,经过连接器和并网逆变器转换成符合市电网要求的交流电之后直接接入市电网,如图 5-21 所示。因为直接将电能输入电网,免除配置蓄电池,省掉了蓄电池储能和释放的过程,可以充分利用太阳能阵列所发的电力,从而减小了能量的损耗,并降低了系统成本,系统运行寿命更长,并且运行过程中可进行远程监控,无需人员看守,节省人力。这种系统通常能够并行,使市电和太阳能电池组件阵列作为本地交流负载的电源,降低整个系统的负载缺电率,而且并网系统可以对公用电网起到调节峰作用。但是,并网发电系统作为一种分散式发电系统,对传统的集中供电系统的电网会产生一些不良的影响,如谐波污染,孤岛效应等。并网发电已经成为现在大规模应用太阳能的有效途径之一,在降低污染、节约能源、保护环境等方面亦将带来不可估计的社会效益。

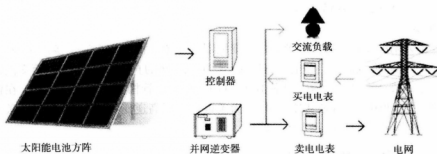


图 5-21 太阳能并网发电系统

3. 前两者混合系统

这是介于上述两个方案之间的系统。该方案有较强的适应性,例如可以根据电网的峰谷电价来调整自身的发电策略。但是其造价和运行成本较上述两种方案高。

5.5 太阳能发电系统的应用

太阳能发电系统应用非常广泛,主要应用领域为太空航空器、通信系统、微波中继站、电视差转台、道路管理、无人气象站、光伏水泵、无电缺电地区户用供电以及太阳能发电厂等。随着技术发展和世界经济可持续发展的需要,发达国家已经开始有计划地推广城市太阳能并网发电,主要是建设户用屋顶太阳能发电系统和 MW 级集中性大型并网发电系统等,同时在交通工具和城市照明等方面大力推广太阳能发电系统的应用。

太阳能电池发出的电量与受光面积成正比,所以大小各异的太阳能电池能够满足各种各样的需要。太阳能电池计算器、太阳能电池手表和太阳能电池钟,在现代日常生活中随处可见,只要太阳光一照射,这些计算器、手表和钟就能工作。目前,几乎所有的计算器都采用太阳能电池作电源。对液晶显示的计算器来说,由于耗电较少,因此不仅是太阳光,就连白炽灯光和日光灯光也能驱动计算器。

1983 年,美国在加利福尼亚州建成一个世界上最大的硅太阳能电池发电厂,将上百万个太阳能电池安装在 108 个舢板阵列上,自动跟踪太阳,最大发电容量达 1 MW,可供 1~2 万人口的小城市使用。德国 1990 年建造的小型太阳能电站,光电转换率可达 30% 多,适于为家庭和团体供电。近年来,由于新能源的开发,出现了大型硅太阳能电池发电站,其输出功率达兆瓦级,能向工业电网输电,以供给办公楼和工厂部分电能。此外,为满足那些无法利用电网供电的远海岛屿的电力需求,也需要采用太阳能发电设备。

本节着重介绍几种典型的太阳能发电系统的应用范例,包括太阳能路灯、太阳能制氢、太阳能光电建筑等。

5.5.1 太阳能路灯

在照明领域,太阳能路灯作为太阳能发电系统的主要应用模式,被认为是高效、节能、环保、健康的“绿色照明”。太阳能路灯以太阳光为能源,白天在光照条件下,太阳能电池将所接受的光能转换为电能,经充电电路对蓄电池充电,晚上太阳能电池停止工作,蓄电池给负载供电,如图 5-22 所示。无需复杂昂贵的管线铺设,可任意调整灯具的布局,安全节能无污染,无需人工

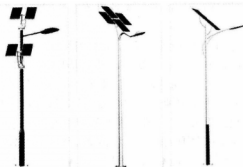


图 5-22 太阳能路灯

操作,工作稳定可靠,节省电费免维护。

目前,在欧洲、日本、美国等发达国家和地区正在普及太阳能路灯系统。我国太阳能路灯首先在沿海发达地区使用。2005年上海市崇明岛建成风光互补道路照明工程。2006年,北京市北村照明工程全部使用太阳能照明。2006年11月,青岛市在宾川路进行太阳能路灯示范性试点安装。2007年,深圳市福田区下沙大道两旁安装了38套太阳能路灯,采用了独立/并网双向系统,当白天光照较强时,晚间使用太阳能供电照明,在长期阴雨等光照不足的条件下自动切换城市供电。2008年,在“绿色奥运”的口号下,北京奥运会场地及其相关场所90%使用太阳能照明。在政府的大力倡导带领下已经在多个城市成规模建设新能源路灯,并且带动了我国新能源路灯产业的发展,我国新能源路灯已经达到世界先进水平。

太阳能路灯由以下几个部分组成:太阳能电池组件(包括支架)、光源、控制器、蓄电池组和灯杆,如图5-23所示。

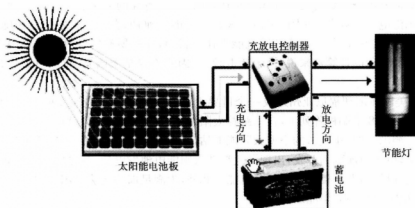


图 5-23 太阳能路灯系统

(1) 太阳能电池组件 太阳能电池组件的电压会随着温度的升高而降低,由于高温的影响,电池组件的电压损失约2V,而充电过程控制器上的二极管压降0.7V,所以选择工作电压为18V的组件。由于太阳能路灯的特殊性,太阳能电池板一般安装在灯杆上,对于路灯灯杆而言,一般都是5m以上,重心较高,而且大部分太阳能电池板都是悬挂式的,为了增强整套设备的抗风力,一般选择多块太阳能电池板组成所需要的组件功率。

(2) 蓄电池组 在选择蓄电池时,需要考虑放电率、温度及放电深度对蓄电池容量的影响等几个方面。蓄电池在进行并联连接时,需要考虑各单体电池间的不平衡影响,通常情况下并联组数不宜超过4组。

(3) 控制器 控制器是整个太阳能路灯系统中充当管理者的关键部件,它的最大功能是对蓄电池进行全面的管管理,好的控制器应当根据蓄电池的特性,设定各个关键参数点,比如蓄电池的过充点、过放点、恢复连接点等。在选择路灯控制器时,特别需要注意控制器恢复连接点参数,由于蓄电池有电压自恢复特性,当蓄电池处于过放电状态时,控制器切断负载,随后蓄电池电压恢复,如果此时控制器各参数点设置不当,则可能出现灯具闪烁不定,缩短蓄电池和光源的寿命。

(4) 光源的选择 目前,针对太阳能路灯专用的光源较少,为减少有限能量的损失,光源尽量选直流光源。常见的光源有直流节能灯、高频无极灯、高压钠灯等,LED作为半导体光源,其发展势头强劲,是未来太阳能路灯较为理想的光源,随着半导体技术的发展而发展。

5.5.2 太阳能制氢

氢能被认为是二次能源中一种最为理想的无污染的绿色能源。太阳能发电可以用来制造氢能,变现在的加油站为氢能站,为燃料电池提供清洁、廉价的氢能源。传统的制氢方法以化石燃料(如煤、石油或天然气等)为原料,采用蒸气转化和变压吸附相结合的方法制取高纯度的氢,但同时生成温室效应气体 CO_2 ,以化石燃料制取的氢占全球的 90% 以上。另一种获取氢能的方法是以水为反应物,通过电解或热解制氢等。利用电能电解水制氢也占有一定的比例。太阳能制氢是近三四十年才发展起来的。利用太阳能分解水制氢,从能源总量和利用方式角度看,都可以满足人类日益增长的能源需要,而且不会对环境带来任何污染,因而被认为是解决能源问题的最佳方案之一。

利用太阳能生产氢气的系统,有光分解制氢,太阳能发电和电解水组合制氢系统。如果把太阳能先转化为电能,则光解水制氢可以通过电化学过程来实现,有三种途径来进行。

(1) 光电化学池:即通过光阳极吸收太阳能并将光能转化为电能。光阳极通常为光半导体材料,受光激发可以产生电子-空穴对,光阳极和对极(阴极)组成光电化学池,在电解质存在下光阳极吸光后在半导体带上产生的电子通过外电路流向对极,水中的质子从对极上接受电子产生氢气。图 5-24 是太阳能光电化学电池制氢的基本结构。它包括一个光阳极(一般是金属氧化物)和阴极(一般是铂),在电解质中,氧化和还原反应分别在阳极和阴极发生。图 5-25 是其原理图。

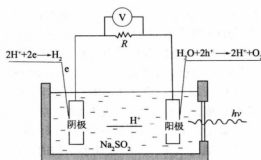


图 5-24 光电化学电池裂解水结构

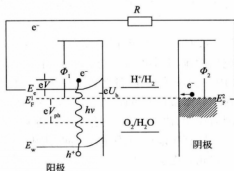


图 5-25 光电化学电池裂解水原理

半导体光阳极是影响制氢效率最关键的因素。应该使半导体光吸收线尽可能地移向可见光部分,减少光生载流子之间的复合,以提高载流子的寿命。光阳极材料研究得最多的是 TiO_2 。 TiO_2 作为光阳极,耐光腐蚀,化学稳定性好。而它禁带宽度大,只能吸收波长小于 387 nm 的光子。目前,主要的解决途径就是掺杂与表面修饰。掺杂有非金属离子掺杂、金属离子掺杂、稀土元素掺杂等。但通过电极/电解液界面电位的修饰可以有效地防止电子-空穴的复合,从而能够有效地提高效率。要使分解水的反应发生,最少需要 1.23 V 的能量,现在最常用的电极材料是 TiO_2 ,其禁带宽度为 3 eV,把它用作太阳能光电化学制氢系统的阳极,能够产生 0.7~0.9 V 的电压,因此要使水裂解必须施加一定的偏压。用于太阳能制氢中常用的施加偏压方法有:利用太阳能电池施加外部偏压和利用太阳能电池在内部施加偏压。所以太阳能光电化学分解水制氢可分为一步法和两步法。

一步法就是不将电能引出太阳能电池,而是在太阳能电池的两个电极板上制备催化电极,通过太阳能电池产生的电压降直接将水分解成氢气与氧气。该方法是近年来在多结叠层太阳能电池(如三结叠层非晶硅太阳能电池)研究方面取得进展的情况下逐渐被重视起来的。由于叠层太阳能电池的开路电压可以超过电解水所需要的电压,而电解液又可以是透光的,所以将这种高开路电压的太阳能电池置入电解液中,电解水的反应就会在光照下自发进行。这种方法的优点是免去了外电路,降低了能量损耗,但是光电极的光化学腐蚀问题比较突出,故研究的重点是电池之间的能隙匹配、电池表面防腐层的选择和制备器件结构的设计,对催化电极的要求是有较低的过电势、有好的脱附作用、对可见光透明、防腐、廉价。

两步法是将太阳能光电转换和电化学转换在两个独立的过程中进行。这样可以通过将几个太阳能电池串联起来,以满足电解水所需要的电压条件。两步法制氢有以下优点:在系统中可以分别选用转化效率高的太阳能电池和较好的电化学电极材料以提高光电化学转换效率;可以有效避免因使用半导体电极而带来的光化学腐蚀问题。但两步法要将电流引出电池,这要损耗很大的电能,因为电解水只需要低电压,若要得到大功率的电能就需要很大的电流,使得导线耗材和功率损耗都很大,而且在电流密度很大时也加大了电极的过电势。

(2) 助配合催化:即人工模拟光合作用分解水的过程。在绿色植物中,吸光物质是一种结构为镁卟啉的光敏配合物,传递电子通过醌类。具有镁卟啉结构的叶绿素分子通过吸收 680 nm 可见光诱发电荷分离,使水氧化分解而释氧,与此同时,质醌发生光还原。从分解水的角度而言,在绿色植物光合作用中,首先应该是通过光氧化水放氧储能,然后才是二氧化碳的同化反应。由于氧化放氧通过电荷转移储存了光能,在二氧化碳同化过程中与质子形成碳水化合物中间体只能是一个暗反应。

(3) 半导体催化:即将 TiO_2 或 CdS 等半导体微粒直接悬浮在水中进行光解水反应。半导体光催化在原理上类似于光电化学池,细小的半导体颗粒可以被看做是一个个微电极悬浮在水中,它们像阳极一样在起作用,所不同的是它们之间没有像光电化学池那样被隔开,甚至对极也被设想是在同一粒子上。在半导体微粒上可以负载铂,有人把铂作为阴极来看待,但从铂的作用机制上看更像是催化剂。因为在没有“外电路”只有水作为电解质的情况下,光激发所产生的电子无法像在体系外的导体中一样有序地从“光阳极”流向“阴极”,铂的主要功能是聚集和传递电子促进光还原水放氢反应。和光电化学池比较,半导体光催化分解水放氢的反应大大简化,但通过光激发在同一个半导体微粒上产生的电子-空穴对极易复合。尽管半导体光催化循环分解水同时放氢放氧未能实现,像配合物催化光解水一样必须在反应体系中加入电子给体或受体分别放氢放氧,但半导体光催化的发展为光催化研究打开了若干新的领域。

太阳能光电化学分解水制氢的技术难点在于制备高效率、低成本的太阳能电池(包括单结和多结)。光半导体材料,不管是做成阳光极还是直接悬浮到水中,都存在可见光利用率低的问题。若要使吸光材料对太阳光谱有较好的响应,也必须能够吸收可见光。另一个技术难点是光解水反应体系的构建。最理想的光解水反应体系应该是由吸光材料和催化剂构成的简单体系,吸光材料将光能转化为电能,催化剂用来加速电荷转移和氧化还原反应。

5.5.3 太阳能光电建筑

太阳能光电建筑是指将太阳能发电与建筑物相结合,在建筑物的外围结构表面上布设太阳能电池组件产生电力,从而使“建筑物产生绿色能源”。太阳能发电与建筑的结合形式有两种:一种是直接在建筑物上架设太阳能电池组件,形成用户用联网太阳能系统;另一种是将太阳能电池组件集成在建筑材料上,形成建材一体型太阳能电池组件。

太阳能电池组件与建筑材料的集成多使用薄膜材料,主要是非晶硅。其中有曲线形屋顶瓦、半透明或不透明的垂直幕墙、窗用玻璃等。与建筑材料一体构成的新型太阳能电池组件可分成几种,即建材屋顶一体型组件,建材墙壁一体型组件以及柔软型组件。其中,建材屋顶一体型组件主要用于个人住宅用太阳能光伏系统,建材墙壁一体型组件主要用于大楼、建筑物等,柔软型太阳能电池组件则主要应用于窗户玻璃、曲面建筑物等。其断面构造如图 5-26 所示。在组件的背面屋顶用钢板,表面由氟树脂胶片构成,然后与加固材料、绝缘材料等一起用黏结剂黏结而成。这种组件与玻璃型的组件相比不易破损,适用于拱形建筑物的太阳能光伏系统,具有用途广、适用性强等优点。

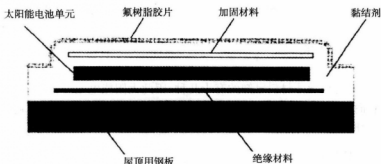


图 5-26 建材一体型太阳能电池组件的断面构造图

然而,建材一体型太阳能电池组件除了要满足电气性能之外,还必须满足建筑材料所要求的以下的各种性能:①强度、耐久性:太阳能电池组件必须满足防水性的要求,如漏雨、漏水等,以及台风、地震时的机械强度的要求;②防火、耐火性:特别是太阳能电池瓦与屋顶材料构成的太阳能电池组件必须满足防火、耐火的要求;③美观、外观性:屋顶会影响街道、地区的美观性,因此,对所安装的太阳能电池的色彩、形状以及大小有一定的要求。

随着太阳能利用科技水平的不断提高,太阳能光电建筑已经从太阳能采暖建筑发展到可以集成太阳能光电、太阳能热水、太阳能吸收式制冷、太阳能通风降温、可控自然采光等新技术的建筑,其技术含量更高,应用范围更广。

5.5.4 太阳能并网发电

太阳能并网发电代表了太阳能电源的发展方向,是 21 世纪最具吸引力的能源利用技术。太阳能并网发电,在发达国家已经大面积推广实施,我国尚处于起步阶段。成本的居高不下是太阳能发电在国内产业化运作中的主要难题。根据太阳能电池发电成本测算,目前太阳能并网发电的成本约为火电等常规电源的数倍。但太阳能与其他新能源相比在资源潜力和持久适用性方面更具优势,从长远前景来看,光伏发电是最具潜力的战略替代发电技术。专家预测,到本世纪后期,太阳能发电将在世界电能结构中占据 80% 的位置。

太阳能电池发电系统主要由太阳能电池方阵和逆变器两部分组成。白天有日照时,太阳能电池方阵发出的电经过并网逆变器将电能直接输送到交流电网上,或将太阳能所发出的电经过并网逆变器直接为交流负载供电。如果系统本身产生的电力不够使用,那么来自于公共电网的电力就会补充(即用户买电);如果系统产电量大于负载用电量,多余的电量会被送入上级电网(即用户卖电)。

如果光伏系统所供电量只占电网总容量的很少一部分,则太阳能发电系统可在没有储能的情况下工作。正像能承受目前的负荷波动一样,网路能够承受太阳能供电的波动。在没有储能的情况下,太阳能电站可用来节约燃料,并减少发电装置处于中等和峰值发电状态的时间。但是,实际上由网路上的常规发电设备充电而不是由太阳能电站充电的储能装置,在太阳能电站和储能装置间仍存在一种协同效应,有了一个便会提高另一个的性能和寿命。因此,目前装有储能装置的用煤或核为燃料的常规发电厂,在将来一旦配上太阳能发电站就会处于最佳状态。另外,为了减少 CO₂ 的排放,大型太阳能电池发电与常规电源并网是发展的必然趋势。

5.6 各种太阳能电池

制造太阳能电池的半导体材料已知的有十几种,因此太阳能电池的种类也有很多。目前,技术最成熟,并具有商业价值的太阳能电池是硅太阳能电池,其所占市场份额已超过 90%,且预计在将来很长的一段时间内还将继续保持这种优势。

5.6.1 硅太阳能电池

1. 单晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池是研究应用最早的硅太阳能电池,其转换效率最高,技术也最为成熟,多用于光照时间少、光照强度小、劳动力成本高的区域,如航空航天领域等。高性能单晶硅电池是建立在高质量单晶硅材料和成熟的加工处理工艺基础上的。

1) 单晶硅材料

单晶硅太阳能电池是当前开发得最快的太阳能电池,其结构和制法差不多均已确定。用于制造硅太阳能电池用的硅材料是以石英砂中的 SiO₂ 为原料。

(1) 冶金级硅

把石英砂放入电弧炉中用碳还原得到硅。碳弧与二氧化硅中的氧反应生成二氧化碳和熔化的硅。反应式为:



这个普通的工业过程得到的是冶金级硅,已经大量地用于钢铁和其他工业,好的冶金硅的纯度为 98%~99%。冶金级硅所含的杂质因原料及制法而异,铁、铝约占 0.1%~0.5%,钙占 0.1%~0.2%,铬、锰、镍、钛、锆各占 0.05%~0.1%,硼、铜、镁、磷、矾都在 0.01% 以下。它虽然相当的便宜,但对于制造太阳能电池或用于电子工业来说,这类硅的杂质太多了。

(2) 半导体级硅

为了制造半导体器件,硅原料中杂质数必须小于要增加的掺杂数,这就意味着半导体级的硅必须是超纯度的,残留的杂质要以十亿分之几的量级来度量。生产这种质量的硅的方法是由冶金硅与氯气(或氯化氢)反应得到四氯化硅(或三氯氢硅),反应式为:



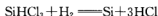
或



经过精馏,使四氯化硅(或三氯氢硅)的纯度提高,然后通过氢气还原成多晶硅,反应式为:



或



在还原过程中,沉积的微小硅粒形成很多个晶核,并且不断增多长大,最后长成棒状(或针状、块状)多晶硅。习惯上把这种还原沉积出的高纯硅棒叫作多晶硅。它的纯度可达到 99.999% 至 99.999 9%。

(3) 太阳能级硅

目前在制造单晶硅电池中所使用的超纯半导体级硅,正随着电子工业和电池工业的竞争变得更昂贵和更难得。而制造太阳能电池不需要这样高质量的原材料。若能设法将冶金级硅用简单的化学或物理方法提纯,并能满足太阳能电池的要求,这种硅就叫太阳能电池级硅。太阳能级多晶硅纯度稍低,处于冶金级与半导体级之间。

目前,太阳能级多晶硅的提纯制备技术主要有改良西门子法、硅烷热分解法和区域熔炼法三种。其中,由于硅烷的易爆性、区域熔炼的高成本性等,改良西门子法成了多晶硅生产的主流技术,目前,世界上约有 80% 的多晶硅均由该技术所生产制备。

(4) 单晶硅棒

多晶硅经过坩埚直拉法(CZ 法)或悬浮区熔法(FZ 法)制成单晶硅棒。坩埚直拉法也称切克劳斯基法,它是在单晶炉内进行,其原理如图 5-27 所示。这种方法是将多晶硅在石英坩埚中加热熔化,用一小块称作籽晶的单晶硅与熔融硅接触,然后一面旋转(或同时坩埚反向旋转)一面从熔体中拉出,使液体硅沿籽晶这个结晶中心和结晶方向生长成完整的单晶硅棒。直拉法工艺成本较低,国内外大多数太阳能单晶硅片厂家目前也多采用这种技术。悬浮区熔法是利用分凝现象在没有坩埚盛装的情况下,用高频感应加热多晶硅棒,使其局部产生一个熔区,并使这个熔区定向移动,由此来提纯、掺杂并获得单晶硅,其原理如

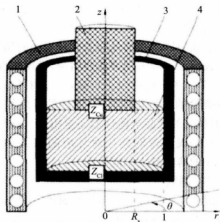


图 5-27 直拉法生长单晶硅示意图

1—感应线圈; 2—单晶硅; 3—坩埚; 4—熔体

图 5-28 所示。区熔法由于熔炼生产过程中熔区处于悬浮状态,不与任何物质接触,硅熔体不受外界物质(如坩埚等)的污染。此外,由于晶体生长过程中的杂质分凝效应和蒸发效应,所生产硅单晶纯度较高,但相应生产成本高于直拉法,所以一般仅用于太空等要求高品质硅片的生产。

2) 硅太阳能电池制造工艺

(1) 硅片切割

制得单晶硅棒或硅锭的原始的形状为圆柱形,用内圆切片机、多线切片机或激光切片机将其切割成 $0.24 \sim 0.44 \text{ mm}$ 的薄片,目前,随着切片技术的进步,其硅片厚度已达 0.2 mm 乃至 0.1 mm 。常用的地面用晶体硅太阳能电池为直径 100 mm 的圆片或 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的方片,目前也有 $125 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ 或 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的方片,电阻率为 $0.5 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$;空间用太阳能电池的尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 或 $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$,电阻率约为 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。用内圆切片机切片,硅材料的损失接近 50% ,用线切片机切片,材料损失要小些。空间用太阳能电池基片和地面用太阳能电池基片的导电类型为 p 型。

(2) 硅片的表面制备

硅片切割完成后,为了去除硅表面的玷污杂质和切割损伤,需要对其进行表面处理。硅片的表面制备包括化学清洗和表面腐蚀。制结前硅表面的性质和状态直接影响结特性,从而影响成品电池的性能,故应予以十分重视。

化学清洗目的是为了除去玷污在硅片上的油脂、金属、各种无机化合物或尘埃等杂质。一般先用有机溶剂(如甲苯等)初步去油,再用热的浓硫酸去除残留的有机物和无机物杂质。硅片经表面腐蚀后,再用热王水或碱性过氧化氢清洗液、酸性过氧化氢清洗液彻底清洗,在每种清洗液清洗后都用于离子水漂洗干净。

表面腐蚀的目的是除去硅片表面的切割损伤,暴露出晶格完整的硅表面,获得符合制结要求的硅表面。一般采用碱或酸腐蚀,常用酸性腐蚀液配方(体积比)有:硝酸:氢氟酸:醋酸 = $5:3:3.5$ 或 $1:1$ 或 $6:1:1$;碱腐蚀液有氢氧化钠、氢氧化钾等碱性溶液,出于经济上的考虑,通常用较廉价的氢氧化钠溶液,腐蚀的厚度约 $10 \mu\text{m}$ 。碱腐蚀的硅片表面虽然没有酸腐蚀的光亮平整,但制成的成品电池性能完全相同。近几年来,国内外硅太阳能电池生产的实践表明,碱腐蚀的优点是成本较低且相对环境的污染小。碱腐蚀还可以用于硅片的减薄技术,制造厚度约 $50 \mu\text{m}$ 的薄型硅太阳能电池。

(3) 制绒

制绒是利用硅的各向异性腐蚀,把相对光滑的原材料硅片的表面通过酸或碱腐蚀,使其表面凹凸不平,变得粗糙,形成漫反射,减少直射到硅片表面的太阳能的损失,如图 5-29 所示。各向异性腐蚀就是腐蚀速率随单晶的不同结晶方向而变化。一般说来,晶面间的共价键密度越高,则该晶面簇的各晶面连接得越牢,也就越难被腐蚀掉。因此,在该晶面簇的垂直方向上腐蚀速率就

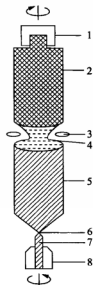


图 5-28 FZ 法单晶硅生长示意图

1—夹持器; 2—多晶硅; 3—加热线圈; 4—熔区;
5—单晶硅; 6—颈; 7—籽晶; 8—籽晶支持器

越慢。反之,晶面间的共价键密度越低,则该晶面越容易被腐蚀掉。由于(100)面的共价键密度比(111)面的低,所以(100)面比(111)面的腐蚀速率快。对于硅而言,如果选择合适的腐蚀液和腐蚀温度,(100)面可比(111)面腐蚀速率大数十倍以上。因此,(100)硅片各向异性腐蚀最终导致在表面产生许多密布的(111)面的正四棱锥体,形成绒面状的硅表面。由于腐蚀过程的随机性,锥体的大小不等,以控制在 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 为宜。除了高浓度掺硼的硅以外,硅各向异性腐蚀与电阻率和掺杂元素类型的关系不大。

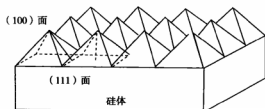


图 5-29 硅片表面的绒面

(4) 扩散制结

经过表面处理的硅片即可制作 p-n 结。制结是单晶硅太阳能电池的关键工艺。制结方法有热扩散、离子注入、外延、激光或高频注入以及半导体上形成表面异质结势垒等方法。采用扩散方法的目的在于利用扩散现象使杂质进入半导体硅,用以改变某一区域的硅表层内的杂质类型,从而形成 p-n 结。目前,有工业生产价值的太阳能电池仍是扩散制结的,而且大多是由 p 型硅扩散磷制成的 n^+/p 型电池。

硅太阳能电池所用的主要扩散方法有 POCl_3 的气相扩散法, TiO_2 或 SiO_2 、 P_2O_5 的涂覆扩散法等。p 型硅片扩散后,在片子的两面和周边都形成重掺杂的扩散层。硅片光照而形成的 p-n 结称为前结,是实现光电转换必须具备的。对于涂覆扩散法,通常用涂覆面作为前结;对于三氯氧磷及其他气体携带扩散法,可选取表面观较好的一面为前结。对前结必须仔细加以保护。硅片扩散后在背面形成的 p-n 结称为背结,光照时背结的存在将产生与前结相反的光生电压。对于常规的非卷包式电池来说,硅片周边表面也形成了扩散层。周边扩散层使电池的上下电极形成短路环。因此,在以后的工序中必须将背结和周边扩散层除去。

(5) 去背结、边缘刻蚀

除去背结常用下面三种方法:化学腐蚀法、磨片(或喷砂)法和蒸铝烧结法。采用哪种方法,根据制作电极的方法和程序而定。

化学腐蚀法除去背结,是在掩蔽前结后用腐蚀液蚀去其余部分的扩散层。这一方法可同时除去背结和周边的扩散层,因此可以省去制作电极后腐蚀周边的工序。腐蚀后,背面平整光亮,适合于制作真空蒸镀的电极。

磨片法是用金刚砂(M10)将背结磨去,也可以用压缩空气携带沙子喷射到硅片背面以除去背结。磨片后在背面形成一个粗糙的表面,因此适用于化学电镀制造背电极。磨片前应先掩蔽硅片正面,以防损伤前结。为了操作的方便和合理,磨片法去除背结工序应安排在制作上电极和下电极(即背电极)之间。此时电池的制造工艺流程稍有不同。

前两种除去背结的方法,对于 n^+/p 型和 p^+/n 型电池都是适用的。蒸铝烧结除去背结的方法仅适用于 n^+/p 型电池。

蒸铝烧结法是在扩散硅片背面真空蒸镀一层铝。加热到铝-硅共熔点($577\text{ }^\circ\text{C}$)以上使它们

成合金。经过合金化以后,随着降温,液相中的硅将重新凝固出来,形成含有少量铝的再结晶层。实际上,这是一个对硅掺杂的过程,它补偿了背面 n^+ 层中的施主杂质,得到以铝为受主的 p 层,达到消除背结的目的,因此,习惯上称它为“烧穿”。

周边上存在任何微小的局部短路都会使电池并联电阻下降,以致成为废品。目前,工业化生产用等离子干法腐蚀,在辉光放电条件下通过氟和氧交替对硅作用,去除含有扩散层的周边。扩散后清洗的目的是去除扩散过程中形成的磷硅玻璃。

(6) 丝网印刷上下电极

电极的制备是太阳能电池制备过程中一个至关重要的步骤,它不仅决定了发射区的结构,而且也决定了电池的串联电阻和电池表面被金属覆盖的面积。所谓电极就是与电池 p-n 结两端形成紧密欧姆接触的导电材料。与 p 型区接触的电极是电池输出电流的正极,与 n 型区接触的电极是电池输出电流的负极。习惯上把制作在电池光照面的电极称为上电极,把制作在电池背面的电极称为下电极或背电极。为了克服扩散层的电阻,并希望有效光照面积较大,上电极通常制成细栅线状并由一两条较宽的母线来收集电流。下电极则布满全部或绝大部分背面,以减小电池的串联电阻。 n^+/p 型硅太阳能电池的上电极是负极,下电极是正极,在 p^+/n 型电池中正好相反。

最早采用真空蒸镀或化学电镀技术,而现在普遍采用丝网印刷法,即通过特殊的印刷机和模版将银浆铝浆(银铝浆)印刷在太阳能电池的正背面,以形成正负电极引线。最后用等离子体腐蚀去除周边 p-n 结。

(7) 沉积减反射层

沉积减反射层的目的在于减少表面反射,增加折射率。出于光在硅表面上的反射,使光损失约三分之一,即使是绒面的硅表面,也损失掉约 11%。如果在硅表面有一层或多层合适的薄膜,利用薄膜干涉的原理,可以使光的反射大为减少,电池的短路电流和输出就能有很大增加,这种膜称为太阳能电池的减反射膜。

直到 20 世纪 70 年代初,除个别例外,硅太阳能电池几乎都是使用 SiO_2 膜。一氧化硅膜的折射率较低,如果硅太阳能电池不加盖片,它的折射率(约 1.8)与理想值(约 1.97)接近,还是合适的。但如果电池胶黏盖片或用胶封装,其折射率就远低于理想值(约 2.35)。因此,它与硅橡胶不是很匹配,不是理想的减反射膜。为此,人们研究出高折射率、高透过率的新型的减反射膜层材料,有 TiO_2 、 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 等。有时还沉积双层减反射膜,以进一步降低太阳能电池表面的光反射。

制造减反射膜的方法,主要可分为物理(真空蒸发)镀膜和化学镀膜两类。真空蒸镀法是一种物理气相沉积技术。化学镀膜法包括化学气相沉积和机械沉积技术。化学气相沉积可以在硅表面直接形成所需的减反射膜层;机械沉积技术,则是先在硅表面用旋涂、喷涂、印刷和浸渍等方法形成一层有机物的液态膜,然后用化学方法令其转化成固态的减反射膜。

就单层减反射膜而言,真空蒸镀的 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 膜已接近于理想要求。但地面应用不仅要求膜层性能优良,而且必须能够低成本大规模生产。故常采用机械沉积技术的化学镀膜法。

(8) 共烧形成金属接触

晶体硅太阳能电池要通过三次印刷金属浆料,传统工艺要用二次烧结才能形成良好的带有金属的电极欧姆接触,共烧工艺只需一次烧结,同时形成上下电极的欧姆接触。在太阳能电池丝网印刷电极制作中,通常采用链式烧结炉进行快速烧结。

(9) 电池片测试

经过上述的制作过程,单体太阳能电池还要进行测试分档,完成整个太阳能电池片的制作。

3) 单晶硅太阳能电池的分类

现在,单晶硅太阳能电池的工艺已基本成熟,为了不断提高电池转换效率,已开发出平面单晶硅电池和刻槽埋栅电极单晶硅电池。

(1) 平面单晶硅电池

为了达到高效的目的,在电池制作中采用表面织构化、发射区钝化、分区掺杂等技术。电池结构如图 5-30 所示。电池表面织构化采用光刻腐蚀工艺,制成倒金字塔结构,表面开口尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$,发射区钝化采用含氯氧化。分区掺杂采用两次氧化,经光刻后分别形成轻、重掺杂区,再控制掺杂工艺条件实现。电池的金属化采用热蒸发 Ti、Pd、Ag,上电极采用光刻腐蚀,剥离形成栅状电极后再脉冲电镀银。

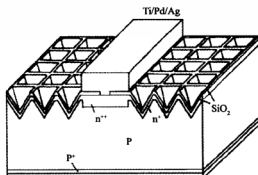


图 5-30 平面单晶硅电池结构示意图

(2) 刻槽埋栅电极单晶硅太阳能电池

刻槽埋栅电极单晶硅太阳能电池因其埋栅电极的独特结构,使电极阴影面积由常规电池的 $10\%\sim 15\%$ 下降至 $2\%\sim 4\%$,短路电流可上升 12% ,同时槽内采用重扩散,使金属-硅界面的面积增大,接触电阻降低,从而使填充因子提高 10% 。在电池制作中,既保留了高效电池的特点,又省去了高效单晶电池制作中光刻等工艺,使得刻槽埋栅电极电池在保持高转换效率和适合大规模生产方面,成为连接实验室高效单晶硅太阳能电池和常规电池生产之间的纽带。

刻槽埋栅电池的结构如图 5-31 所示。该电池表面织构化采用化学腐蚀方法,利用晶体硅的各向异性,将表面腐蚀成大小不同、排列不规则的四面方锥体。分区掺杂采用机械或激光刻槽

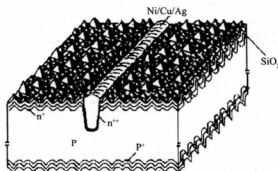


图 5-31 刻槽埋栅电极电池结构示意图

后进行重扩散的方式实现。电池的金属化通过化学镀镍、镀铜后浸银完成。

4) 单晶硅太阳能电池的特点

太阳能电池转换效率的理论极限,取决于半导体的禁带宽度。单晶硅太阳能电池的理论极限为 28%。目前,单晶硅太阳能电池在实验室里最高的转换效率是 25%,2008 年 10 月由澳大利亚新南威尔士大学(UNSW)教授马丁·格林领导的研究小组开发的自主结构单元获得。不过,该结构单元被认为很难实现量产。2009 年,德国弗劳恩霍夫太阳能系统研究所(Fraunhofer ISE)研制的以 n 型半导体为底板,然后在其上面形成较薄的 p 型半导体层的单晶硅太阳能电池,其能量转换效率达到了 23.4%。太阳能电池单元面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,该款电池有可能量产。而规模生产的单晶硅太阳能电池,其效率通常为 14%~16%。日本夏普公司最近开发出批量生产转换效率高达 22%的单晶硅太阳能电池的先进技术。

但由于单晶硅太阳能电池的生产需要消耗大量的价格高昂的高纯硅材料,制造工艺烦琐,损耗大,造成单晶硅成本价格居高不下。其高的光电转换效率弥补不了高成本的劣势,较低的性价比使其在通用太阳能电池应用领域逐渐被多晶硅薄膜太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池等取代。

2. 多晶硅太阳能电池

多晶硅太阳能电池以低成本、高性能和制备简单等特点在晶体硅太阳能电池中异军突起,不断抢占市场,目前占据整个硅太阳能电池市场的 50%。

1) 多晶硅材料

利用改良西门子法、硅烷热分解法和区域熔炼法技术生产的多晶硅由于是通过沉积作用形成的硅粒子的简单集合体(简称沉积多晶硅),粒子间结合力弱,不能满足电阻的要求,而且不能直接用来切片制备太阳能电池。因此,还需通过重新熔化,经过一定铸造成型工艺得到致密组织后方可用来切片使用。对于多晶硅的铸造成型工艺,就其最终成型形态而言,可归结为三大类:多晶硅锭、带状硅及多晶硅薄膜技术。

(1) 多晶硅锭

多晶硅锭铸造成型技术省去了单晶硅昂贵的拉制过程,且易于制成方锭,提高材料的利用率及电池模板的包装密度,因而,成为降低太阳能电池成本的主要技术之一。多晶硅锭的生长技术有许多,具体可行的方法主要有:铸锭浇注法、定向凝固法、电磁冷坩埚连续铸造法等。

(2) 带状硅

在太阳能电池制造中,材料成本占据很大比例,几乎占总成本的 50%~60%。带状硅无需切片即可用来制备电池硅片,与常规晶体硅相比,省去了切片及因切片造成的表面损伤而附加的处理(如蚀刻等)工序,提高了生产效率和材料收得率,从而有利于成本的降低。自 20 世纪 70 年代开始研制带状硅以来,提出了许多生长系统和工艺。但是,通过比较,在商业上较普遍采用的是条带法、膜状法、定边喂膜生长法等,其中比较成熟的工艺是定边喂膜生长法。带状硅太阳能电池在降低成本方面有比较大的潜力。

目前,对于带状硅的应用主要体现在两个方面:一是直接用来加工成硅片制备电池,这里对于硅带品质的要求较高,所以通常指用高纯硅生长的高品质硅带;二是用来作为晶体硅薄膜电池的衬底材料,这里一般指用低纯度硅(如冶金级硅)制备的相对低品质的硅带(如 SSP)。

(3) 薄膜硅

多晶硅薄膜电池既具有单晶硅电池的高效、稳定、无毒(毒性小)和材料资源丰富的优势,又具有薄膜电池的材料省、成本低的优点。当用其作窄带隙子电池与非晶硅子电池制成叠层电池时,其理论效率更是可达 28.0%以上。近年来多晶硅薄膜电池受到了国内外众多学者及研究人

员的广泛关注。

制备晶体硅薄膜的技术很多,大体上可以 600 ℃ 为界限分为高温技术和低温晶化技术两大类,主要有:低压化学气相沉积法(LPCVD)、固相晶化(SPC)、准分子激光晶化(ELA)、快速热退火(RTA)、等离子体增强化学反应气相沉积(PECVD)、金属横向诱导法(MILC)、超高真空化学气相沉积(UHV/CVD)及电子束蒸发等。以上各技术各有其优缺点,高温技术生长的薄膜硅材料晶粒尺寸较大、电池转换效率较高,不过工艺过程能耗大、工艺复杂、衬底材料成本高;而采用低温晶化技术生长的晶体薄膜硅晶粒尺寸小,电池转换效率低,可衬底材料成本低、工艺简单、能耗小。

多晶硅薄膜生长常用衬底材料有:玻璃、石墨、功能陶瓷(如多铝红柱石)及硅基材料(SSP、SR 硅带)等,其中玻璃价廉,多用于低温技术,而功能陶瓷、硅基材料等价格较为昂贵,多用于高温技术。

2) 多晶硅太阳能电池制作工艺

多晶硅太阳能电池的制作工艺与单晶硅太阳能电池差不多,从制作成本上来讲,比单晶硅太阳能电池要便宜一些,材料制造简便,节约电耗,总的生产成本较低,因此得到大量发展。此外,多晶硅太阳能电池的使用寿命也要比单晶硅太阳能电池短。

3) 多晶硅太阳能电池的分类

多晶硅太阳能电池是以多晶硅为基体材料的太阳能电池,按材料的厚度可分为体电池和薄膜电池两类。

(1) 多晶硅体太阳能电池 一般把多晶硅体太阳能电池称为多晶硅太阳能电池。多晶硅太阳能电池的性能基本与单晶硅太阳能电池相同,工业化生产的多晶硅太阳能电池的转换效率与国产单晶硅太阳能电池的效率差距很小。多晶硅体太阳能电池的其他特性(如温度特性、太阳能电池性能随入射光强的变化等)与单晶硅太阳能电池类似。

(2) 多晶硅薄膜太阳能电池 多晶硅薄膜太阳能电池是在廉价衬底上沉积硅薄膜作为活性层,40 μm 厚的硅薄膜即可吸收 80% 的太阳光。与硅体电池中至少 250 μm 厚的硅片相比,大幅度地削减了硅原料的消耗,相应也降低了多晶硅薄膜太阳能电池的每峰瓦造价,而电池效率与多晶硅体电池相当。多晶硅薄膜太阳能电池在长波段具有高光敏性,对可见光能有效吸收,有与晶体硅一样的光照稳定性,因此被认为是高效、低耗的理想光伏器件材料。

4) 多晶硅太阳能电池的特点

提高多晶硅太阳能电池转换效率的关键技术在于钝化表面和晶粒边界,日本京都陶瓷公司采用多晶硅衬底制成的大面积电池(15 cm×15 cm)获得了 16.4% 的高能转换效率。迄今为止,经过不断的努力,多晶硅太阳能电池的能量转换效率与单晶硅太阳能电池已基本上在同一个数量级。特别是多晶硅薄膜电池兼具单晶硅电池的高转换效率和长寿命以及非晶硅薄膜电池的材料制备工艺相对简化等优点,其转换效率一般为 15% 左右,稍低于单晶硅太阳能电池,没有明显效率衰退问题,并且有可能在廉价衬底材料上制备,其成本远低于单晶硅电池,而效率高于非晶硅薄膜电池,因此,多晶硅薄膜电池已经在太阳能电池市场上占据重要地位。

但是多晶硅电池也有其缺陷,由于多晶硅属于间接带隙材料,不能被看作理想的薄膜太阳能电池材料,但是随着陷光技术、钝化技术以及载流子束缚技术的不断发展,人们完全有可能制备出高效价廉的多晶硅薄膜太阳能电池。

3. 非晶硅太阳能电池

非晶硅太阳能电池是 20 世纪 70 年代中期才发展起来的一种新型薄膜太阳能电池。该电池

最大的特点是在降低成本方面有很大优势。因为采用了低温工艺技术(约 200 ℃),耗材少(电池厚度小于 1 μm),材料与器件同时完成,便于大面积连续生产。因此,普遍受到人们重视,并得到迅速发展。30 多年来,电池效率已从 1976 年的 1%~2% 提高到稳定的效率 13%;应用规模从手表、计算器,发展到兆瓦级独立电站,应用范围涉及多种电子消费产品、通信、照明、户用电源、光伏灌溉及中小型并网发电等。

1) 非晶硅材料

非晶硅(α -Si)是近代发展起来的一种新型非晶态半导体材料。从微观原子排列来看,非晶硅是一种“长程无序”而“短程有序”的连续无规则网络结构,其中含有一定量的结构缺陷,如悬挂键、断键、空洞。这些悬挂键、断键等缺陷态有很强的补偿作用,并造成费密能级的钉扎,使 α -Si 材料没有杂质敏感效应。因此,尽管对 α -Si 的研究早在 20 世纪 60 年代就已经开始,但在很长时间未付诸应用。1975 年, Spear 等利用硅烷(SiH_4)的直流辉光放电技术制备出 α -Si:H 材料,即用 H 补偿了悬挂键等缺陷态,才实现了对非晶硅基材料的掺杂,开始了非晶硅材料应用的新时代。

2) 非晶硅太阳能电池的工作原理

非晶硅太阳能电池的工作原理与单晶硅太阳能电池类似,都是利用半导体的光伏效应。与单晶硅太阳能电池不同的是,在非晶硅太阳能电池中光生载流子只有漂移运动而无扩散运动。由于非晶硅材料结构上的长程无序性、无规则网络引起的极强散射作用使载流子的扩散长度很短。如果在光生载流子的产生处或附近没有电场存在,则光生载流子由于扩散长度的限制,将会很快复合而不能被收集。为了使光生载流子能有效地收集,就要求在 α -Si 太阳能电池中光注入所涉及的整个范围内尽量布满电场。因此,电池设计成 p-i-n 型(p 层为人射光面),其中 i 层为本征吸收层,处在 p 层和 n 层产生的内建电场中。

α -Si 电池的工作原理如下:入射光通过 p^+ 层后进入 i 层产生 e-h 对,光生载流子一旦产生便被 p-n 结内建电场分开,空穴漂移到 p 边,电子偏移到 n 边,形成光生电流 I_L 和光生电动势 V_L 。 V_L 与内建电势 V_0 反向。当 $V_L = V_0$ 达到平衡时, $I_L = 0$, V_L 达到最大值,称之为开路电压 V_{oc} ;当外电路接通时,则形成最大光电压,称之为断路电压 V_{sc} ,此时 $V_L = 0$ 。当外电路中外加负载时,则维持某一光电压 V_L 和光电流 I_L 。非晶硅太阳能电池的转换效率定义为 $\eta = J_m V_m / P_i = F_F J_{sc} V_{oc} / P_i$ 。

α -Si 电池也可设计为 n-i-p 型,即 n 层为人射光面。实验表明,p-i-n 型电池的特征好于 n-i-p 型,因此实际的电池都做成 p-i-n 型。

3) 非晶硅太阳能电池的制作工艺

非晶硅薄膜太阳能电池与单晶硅和多晶硅太阳能电池的制作方法完全不同,工艺过程大大简化,硅材料消耗很少,电耗更低,成本低,重量轻,转换效率较高,便于大规模生产。

以玻璃衬底为例,p-i-n 集成型 α -Si 太阳能电池的制造工序是:清洗并烘干玻璃衬底→生长 TCO 膜→激光切割 TCO 膜→一次生长 p-i-n 非晶硅膜→激光切割 α -Si 膜→蒸发或溅射 Al 电极→激光切割 Al 电极或掩膜蒸发 Al 电极。

TCO 膜的种类有铟锡氧化物(ITO)、二氧化锡(SnO_2)和氧化锌(ZnO)。目前,玻璃衬底电池上电极用的 TCO 膜是 SnO_2 膜或 SnO_2/ZnO 复合膜。不锈钢衬底电池上电极用的 TCO 膜为 ITO 膜。制备 ITO 膜和 ZnO 膜多用磁控溅射法,制备 SnO_2 膜多用化学气相沉积法。

非晶硅薄膜材料是用气相沉淀法形成的,其中气体的辉光放电分解技术在非晶硅基体半导体材料和器件制备中占有重要地位。将石英容器抽成真空,充入氢气或氩气稀释硅烷(SiH_4),用

等离子体辉光放电加以分解,产生包含带电粒子、中性粒子、活性基团和电子等的等离子体,它们在带有 TCO 膜的玻璃衬底表面发生化学反应形成 α -Si:H 膜,故这种技术又被称为等离子体增强型化学气相沉积(PECVD)。如果在原料气体 SiH_4 中混入硼烷(B_2H_6),即能生成 p 型非晶硅($\text{p-}\alpha\text{-Si:H}$);或者混入磷烷(PH_3),即能生成 n 型非晶硅($\text{n-}\alpha\text{-Si:H}$)。由上可知,仅仅变换原料气体就能依次形成 p-i-n 结。对于不锈钢衬底型电池,则采用 n-i-p 结构,即在不锈钢衬底上依次沉积 n-i-p,然后生长 ITO 膜,最后做梳状 Ag 电极。

为了提高光电效率和改善稳定性,通常在制备的 p-i-n 单结太阳能电池上再沉积一个或多个 p-i-n 形成的双结或三结非晶硅薄膜电池,即所谓的叠层太阳能电池。如果制备叠层电池,在生长本征 α -Si:H 材料时,在 SiH_4 中分别混入甲烷(CH_4)或锗烷(GeH_4)对 SiH_4 的流量比可连续改变 E_g 。目前常规的叠层电池结构为 α -Si/ α -SiGe/ α -Si/ α -Si/ α -SiGe/ α -Si/ α -SiGe/ α -SiGe/ α -SiGe 等。

4) 非晶硅太阳能电池的结构及性能

非晶硅太阳能电池是以玻璃、不锈钢及特种塑料为衬底的薄膜太阳能电池,结构如图 5-32 所示。非晶硅太阳能电池由透明氧化物薄膜(TCO)层、非晶硅薄膜层(p-i-n 层)、背电极金属薄膜层组成。每层膜利用激光刻线的方式,刻出线条以形成 p-n 结和互联的目的。

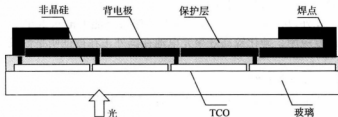


图 5-32 α -Si 太阳能电池结构示意图

目前非晶硅太阳能电池的实验室效率达 15%,稳定效率为 13%。商品化非晶硅太阳能电池的效率一般为 6%~7.5%。与晶体硅太阳能电池不同,非晶硅太阳能电池温度升高对其效率的影响比晶体硅太阳能电池要小。

5) 非晶硅太阳能电池的特点

(1) 非晶硅具有较高的光吸收系数。特别是在 $0.3\sim 0.75\ \mu\text{m}$ 的可见光波段,它的吸收系数比单晶硅要高出一个数量级。因而它比单晶硅对太阳辐射的吸收效率要高 40 倍左右,用很薄(约 $1\ \mu\text{m}$ 厚)的非晶硅膜就能吸收 90% 有用的太阳能。这是非晶硅材料最重要的特点,也是它能够成为低价格太阳能电池的最主要因素。

(2) 非晶硅的禁带宽度比单晶硅大,随制备条件的不同约在 $1.5\sim 2.0\ \text{eV}$ 的范围内变化,这样制成的非晶硅太阳能电池的开路电压高;

(3) 材料和制造工艺成本低。这是因为衬底材料,如玻璃、不锈钢、塑料等价格低廉。硅薄膜厚度不到 $1\ \mu\text{m}$,昂贵的纯硅材料用量很少。制作工艺为低温($100\sim 300\ ^\circ\text{C}$)工艺,生产的耗电量小,能量回收时间短。

(4) 易于形成大规模生产能力。

非晶硅太阳能电池的缺点主要是初始光电转换效率较低,这是因为非晶硅的光学带隙为 $1.7\ \text{eV}$,使得材料本身对太阳辐射光谱的长波区域不敏感,这样一来就限制了非晶硅太阳能电池的转化效率。此外,其光电效率会随着光照时间的延续而衰减,即所谓的光致衰减 S-W 效应,

使得电池性能不稳定。解决这些问题的途径就是制备叠层太阳能电池。

5.6.2 多元化合物薄膜太阳能电池

作为单晶硅电池的替代品,由化合物半导体制备的多元化合物薄膜太阳能电池近年来发展十分迅速。所谓化合物半导体是由两种或两种以上元素的化合物构成的半导体,根据它们在周期表上的位置大致可分为Ⅲ-V、Ⅱ-VI及多元系等。

1. Ⅲ-V族化合物太阳能电池

Ⅲ-V族化合物半导体材料是继锗(Ge)和硅(Si)材料之后发展起来的一类重要的太阳能电池材料,这类材料有许多优点,如具有直接带隙的能带结构、光吸收系数大、只需几微米的厚度就能充分吸收太阳光等。

1) 砷化镓太阳能电池

GaAs是一种典型的Ⅲ-V族化合物半导体材料,它的禁带宽度为1.43 eV,正好为高吸收率太阳光的值,因此,是很理想的太阳能电池材料。从1958年发射的先锋1号卫星开始到20世纪70年代,高效的单晶硅太阳能电池一直是空间电池的首选材料,但是80年代苏联、日本、美国的航天飞行器空间主电源尤其是小卫星空间电源系统开始应用GaAs太阳能电池,GaAs组件在空间电源领域应用比例日益增大,目前已超过90%。GaAs太阳能电池已成为太阳能电池领域的应用与研究的热点。此外,从2007年8月开始,砷化镓太阳能电池从卫星上的使用转变为聚光的太阳能发电站的规模应用。砷化镓高效聚光电池在国外正在被证明是低成本规模建造太阳能电站的有效途径。

(1) 砷化镓太阳能电池的制造技术

制造砷化镓太阳能电池所用的关键技术主要有:液相外延(LPE)技术、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术及分子束外延(MBE)技术。

以上3项技术的特点和比较如表5-3所示。

表5-3 LPE、MOCVD与MBE技术的比较

技术	LPE	MOCVD	MBE
原理	物理过程	化学过程	物理化学过程
外延参数控制能力	厚度、载流子浓度不易控制,难以实现薄层和多层生长,相邻外延层界面陡峭	能精确控制外延层厚度、浓度和组分,实现薄层、超薄层和多层生长,大面积均匀性好,相邻外延层界面陡峭	能精确控制外延层厚度、浓度和组分,实现亚单原子层精度的生长,外延层的表面界面具有原子级的平整度
异质衬底外延	不能	能	能
可实现的太阳能电池结构	外延层一般只有1~3层,电池结构不够完整	外延层可达几十层,并可引入超晶格结构,电池结构更加完善	外延层层数多,可引入超晶格结构,电池结构更加完善

续表

技术	PEL	MOCVD	MBE
原理	物理过程	化学过程	物理化学过程
生长速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	0.1~10	0.005~1.5	0~0.05
最小厚度/nm	50	2	0.5
均匀性	好	好	好
表面晶体质量	差	好	好
掺杂范围/ cm^{-3}	$1\ 014\sim 1\ 019$	$1\ 014\sim 1\ 020$	$1\ 014\sim 1\ 019$
特点	从衬底上的过饱和溶液进行生长	使用金属有机物作为生长源	在极高真空环境下沉积外延
限制条件	有限的衬底面积,很难控制薄层生长,难以在 Ge 衬底上外延	源材料,特别是 V 族氢化物剧毒	很难生长具有高蒸汽压的源材料
太阳能电池领域的应用	适合小规模生产,逐步淘汰	适合大规模生产,占主导地位	工艺产量低,难以产业化

(2) 砷化镓太阳能电池的结构

砷化镓太阳能电池的结构经历了由单结向多结的转变。常用的单结砷化镓太阳能电池有 GaAs/GaAs 和 GaAs/Ge 电池。单结 GaAs 电池只能吸收特定光谱的太阳光,其转换效率不高。不同禁带宽度的 III-V 族材料制备的多结 GaAs 电池,按禁带宽度大小叠合,分别选择性吸收和转换太阳光谱中不同波长的光,可大幅度提高太阳能电池的光电转换效率。理论计算表明(AM0 光谱和 1 个太阳常数):双结 GaAs 太阳能电池的极限效率为 30%,三结 GaAs 太阳能电池的极限效率为 38%,四结 GaAs 太阳能电池的极限效率为 41%。多结太阳能电池的光谱吸收原理如图 5-33 所示。

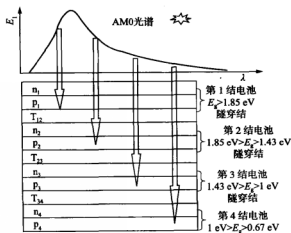


图 5-33 多结叠层太阳能电池的光谱吸收原理

① 单结 GaAs/GaAs 太阳能电池

20 世纪七八十年代,以 GaAs 单晶为衬底的单结 GaAs/GaAs 太阳能电池的研制基本采用

LPE 技术生长,最高效率达到 21%。80 年代中期,已能大批量生产面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 或 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的 GaAs/GaAs 电池,如美国休斯公司采用多片 LPE 设备,年产 3 万多片 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 电池,最高效率达 19%,平均效率为 17%(AM0);日本三菱公司采用垂直分离三室 LPE 技术,一个外延流程可生产 200 片 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ GaAs 电池,最高效率达 19.3%,平均效率为 17.5%(AM0)。此外,国外也用 MOCVD 技术研制 GaAs/GaAs 太阳能电池,美国生产的 GaAs/GaAs 太阳能电池,批产的平均效率达到了 17.5%(AM0)。

② 单结 GaAs/Ge 太阳能电池

为克服 GaAs/GaAs 太阳能电池单晶材料成本高、机械强度较差,不符合空间电源低成本、高可靠等要求等缺点,1983 年起逐步采用 Ge 单晶替代 GaAs 制备单结 GaAs 电池。GaAs/Ge 太阳能电池的特点是:保持 GaAs/GaAs 电池的高效率、抗辐照和耐高温等优点,同时由于 Ge 单晶机械强度高不易破碎,可制备大面积薄型电池,且 Ge 单晶价格约为 GaAs 的 30%,大大降低了 GaAs 太阳能电池的成本。单结 GaAs/Ge 电池结构如图 5-34 所示。到了 20 世纪 90 年代,Ge 衬底上异质外延的技术得以进一步发展成熟,很快便替代了 GaAs/GaAs 太阳能电池。而其商品化的结果是 GaAs 电池得以真正开始大量应用于空间电源。

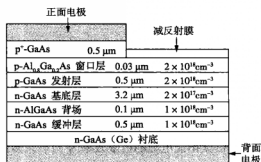


图 5-34 GaAs/Ge 单结太阳能电池结构示意图

提高电池性能和可靠性的关键所在是抑制 GaAs/Ge 活性结以及消除作为极性与非极性外延特征的反相畴(APDs)。

研究表明在 GaAs/Ge 太阳能电池中,Ge 衬底必须是非活性的,没有光电转换效率的贡献,仅作为外延的衬底。所以,对于 GaAs/Ge 太阳能电池,应该尽可能降低 GaAs/Ge 界面处的扩散,特别是 Ga 向 n^+ Ge 衬底中的扩散。

Ge(共价键)和 GaAs(轻微的离子键)之间电荷不平衡形成的反相畴降低了 GaAs 的电特性,因此,在 Ge 衬底上外延 GaAs 材料的另一个难题是如何消除反相畴。利用先进的 MBE 技术,Ge 可成功地生长在 GaAs 上,而相反的生长模式(GaAs/Ge)尽管已经应用于器件,但消除 APDs 却非常困难。

③ $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}/\text{GaAs}(\text{Ge})$ 双结太阳能电池

$\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ 和 $\text{GaAs}(\text{Ge})$ 的 E_g 分别为 1.93 eV 和 1.42 eV,正处于叠层太阳能电池所需的最佳匹配范围。1988 年,该结构电池由 Chung 等利用 MOCVD 技术制成,AM0 效率达到 23%。研究中发现生长高质量 $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ 层非常困难。这是因为 Al 容易氧化,对气源和系统中的残留氧非常敏感,导致少子寿命明显缩短,无法显著提高太阳能电池的电流密度。此外, $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ 电池的抗辐照性能与 GaAs 电池相仿,不能有效地增加双结太阳能电池的空间应

使用寿命。

④ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}(\text{Ge})$ 双结太阳能电池

$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 是另一个带宽与 GaAs 晶格相匹配的系统。与 $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ 体系相比,其界面复合速率低(约为 1.5 cm/s),且 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 电池具有与 InP 电池相似的抗辐照性能,所以 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}(\text{Ge})$ 双结电池具有更好的性能和更长的使用寿命。其 AM0 效率最高达到 26.9%。1990 年 Olson 等报道在 GaAs(p 型)衬底上生长了小面积(0.25 cm^2) $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ 双结叠层电池,AM1.5 效率达 27.3%。1994 年,Olson 等进一步改进了电池结构。同样 0.25 cm^2 面积的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ 双结叠层电池,其 AM1.5 和 AM0 效率分别达到 29.5% 和 25.7%。日本能源公司 Takamoto 等在 1997 年曾报道,他们在 p^+-GaAs 衬底上研制了大面积(4 cm^2) InGaP/GaAs 双结叠层电池,AM1.5 效率达到 30.28%,电池结构如图 5-35 所示。同 Olson 等的电池结构相比较,主要的改进之点是用 InGaP 隧道取代了 GaAs 隧道结;并且隧道结处在高掺杂的 AlInP 层之间,对下电池起窗口层作用,对上电池起背场作用,结果提高了开路电压和短路电流,填充因子虽略有下降,但总的效率有所提高。



图 5-35 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}(\text{Ge})$ 双结太阳能电池结构示意图

⑤ 三结 GaAs 太阳能电池

三结 GaAs 太阳能电池有很好的高温特性(工作温度每升高 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 性能仅下降 0.2%,可在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 情况下正常工作),通过聚光将显著提高电池电流输出,特别是在实现高倍聚光后,可获得更高的功率输出(聚光倍数可达 500 倍以上)。目前,空间用高效三结 GaInP/GaAs/Ge 电池的平均效率已经达到 28%,最高效率已经达到 40.8%,已经达到了理论数值水平。地面用聚光三结砷化镓太阳能电池芯片产品在 $500\sim 1000$ 倍聚光条件下实现的光电转化效率达到 35%~39%。三结 GaAs 太阳能电池的结构如图 5-36 所示。

⑥ 四结 GaAs 太阳能电池

Olson 等发现,Ge 的带隙偏低(0.67 eV),使 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ (1.85 eV)、GaAs (1.43 eV)、Ge (0.67 eV) 不能构成理想的三结电池,但 Ge 可以构成四结电池的底电池。四结电池的关键是寻找晶体匹配的第三结叠层电池材料,当其直接带隙为 0.95~1.05 eV (AM0 光谱) 时,四结电池将获得大于 40% 的理论转换效率。InGaAsN、BiInGaAs 材料是目前研究较多、禁带宽度符合

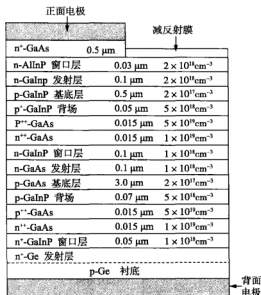


图 5-36 三结 Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs/Ge 太阳能电池结构示意图

0.95~1.05 eV、并有望实现效率突破的材料。自 1997 年开始了 InGaAsN 材料作为多结级联太阳能电池材料的研究,但经过多年的研究,进展依旧缓慢,主要是 N 源材料特性差,导致外延生长的 InGaAsN 性能差,少子寿命短,达不到器件的要求。BiInGaAs 是最近开始研究的新材料,也远未达到器件的要求。

研究发现,太阳能电池的结数越多,转化效率也就越高,因此四结、五结甚至更多结的太阳能电池研制成为太阳能电池研究领域的热点。理论计算结果表明,GaInP/GaAs/GaInNAs/Ge 四结太阳能电池的光电效率可达 41%,但是由于技术条件的限制,目前仍没有实现理论预测的高转换率。其研究仍是一个非常有挑战性的课题,对于多结级联 GaAs 基太阳能电池的进一步发展将有重要意义。

⑦ GaAs 基量子点太阳能电池

量子点是另外一类可以用于高效 III-V 太阳能电池的新材料,是第三代太阳能电池,也是目前最新、最尖端的太阳能电池之一。量子点的尺度介于宏观固体与微观原子、分子之间,量子点材料生长形成一个个尺寸为 1~10 nm 的纳米级颗粒,纳米尺度的小尺寸效应决定了量子点有许多独特优异的重要特性,如具有可变化的带隙、可调节的光谱吸收性等。这些特性使太阳能电池可大大提高光电转换率,并降低昂贵的材料费用,有望最终降低太阳能发电的成本。具有量子点结构的太阳能电池示意图如图 5-37 所示。近几年,Luque 等相继报道了这种具有量子点结构的太阳能电池,并通过理论计算结果表明,量子点结构太阳能电池最大的光电转换效率可以达到 63%。也有实验结果表明,掺杂了量子点结构的太阳能电池能够大幅拓展材料的红外光谱响应范围。通过调整量子点的尺寸和面密度,还可以将光谱响应拓展到更长的波长范围。

尽管人们已经看到量子点太阳能电池材料的优异性,且开展了相当多的研究,然而其在实验上的量子点太阳能电池的总体效率并没有实现突破,目前最好的结果是筑波大学利用 InAs 量子点制备太阳能电池单元,可实现的光电转换效率只有 8.54%,还远不如体材料太阳能电池的结

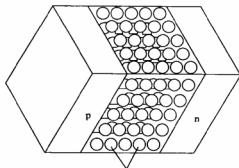


图 5-37 量子点结构太阳能电池示意图

果。这是由于在量子点材料生长过程中所产生的应变积累而导致的缺陷一直是材料外延技术上的一个难题,仍需要进一步的理论和实验研究。

量子点材料也可以作为多结太阳能电池的一个结,整合到多结太阳能电池中。相当于人为地在宽禁带半导体材料中引入中间能带,使量子点可以作为中间能带合并到多结太阳能电池之中,进而增加电流或光电转换效率,如图 5-38 所示。多结太阳能电池在宽太阳光谱吸收方面存在的一个主要难题就是寻找有效带隙能量的子电池材料,常用的几种材料已覆盖了大部分光谱范围,如 GaInP (1.85 eV)、 GaAs (1.43 eV)、 Ge (0.67 eV)。寻找理想的中间带隙 (1.1 eV 左右) 能量材料仍是一个难点,主要原因是可选择性较少,而外延技术又很难生长较好的半导体材料,使其成为限制高效率多结太阳能电池发展的瓶颈。最近研究发现,通过控制量子点结构的 InGaAs 材料尺寸,调节其能带大小在 1.1 eV 附近,能够作为多结太阳能电池中间带隙能量的子电池材料,这为研制高效率多结太阳能电池提供了重要思路。

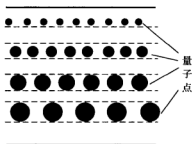


图 5-38 不同尺寸的叠层量子点结构示意图

(3) 砷化镓太阳能电池的特点

① 光电转换效率高。砷化镓的禁带宽度 (1.425 eV) 较硅的 (1.12 eV) 宽,其光谱响应特性和太阳光谱匹配能力亦比硅好,因此,砷化镓太阳能电池的光电转换效率高。

② 砷化镓的吸收系数大。砷化镓是直接跃迁型半导体,而硅是间接跃迁型半导体。在可见光范围内,砷化镓的光吸收系数远高于硅。同样吸收 95% 的太阳光,砷化镓太阳能电池的厚度只需 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,而硅太阳能电池则需大于 $150 \mu\text{m}$ 。因此,砷化镓太阳能电池可做得很薄。

③ 耐高温性能好。砷化镓的本征载流子浓度低,砷化镓太阳能电池的最大功率温度系数为 $-2.3 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,比硅太阳能电池的 $-4.4 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 小很多。200 $^\circ\text{C}$ 高温时,硅太阳能电池已

不能工作,而砷化镓太阳能电池的效率仍有约 10%。

④ 抗辐射性能好。砷化镓是直接跃迁型半导体,少数载流子的寿命短,所以,由高能射线引起的衰减较小。在电子能量为 1 MeV,通量为 1×10^{15} 个/厘米² 辐照条件下,辐照后与辐照前的太阳能电池输出功率比,砷化镓单结太阳能电池大于 0.76,砷化镓多结太阳能电池大于 0.81,而高效空间硅太阳能电池仅为 0.70。

⑤ 在获得同样转换效率的情况下,砷化镓开路电压大,短路电流小,不容易受串联电阻影响。这种特征在大倍数聚光和流过大电流的情况下尤为优越。

砷化镓太阳能电池的缺点是砷化镓单晶晶片价格比较昂贵;硅的密度为 2.329 g/cm^3 (298 K),而砷化镓密度为 5.318 g/cm^3 (298 K),质量大,不利于在空间应用;砷化镓比较脆,易损坏。

2. II-VI族化合物太阳能电池

II-VI族化合物半导体材料主要有硫化镉(CdS)、碲化镉(CdTe)、磷化锌(Zn_3P_2)等。硫化镉是一种宽带隙半导体材料,室温下它的禁带宽度是 2.42 eV。因此,CdS 薄膜在异质结太阳能电池中是一种重要的 n 型窗口材料,具有较好的光电导率和光的通透性。作为窗口层的硫化镉薄膜的厚度大约在 50~100 nm,可使波长小于 500 nm 的光通过。在使用硫化镉薄膜作为窗口层的器件中,使用 CdTe 和 CuInSe_2 作为吸收层,与 CdS 复合成组成异质结太阳能电池的研究比较多,并且 CdS 薄膜在提高异质结太阳能电池光电转换效率方面起到了明显的作用,比如目前人们已经成功制备了转化效率达到 17% 的 CdS/ CuInSe_2 结构的太阳能电池和转换效率为 16.5% 的 CdS/CdTe 结构的太阳能电池。

CdS/CdTe 薄膜太阳能电池

II-VI族化合物 CdTe 是一种理想的光电转换太阳能电池材料,在室温下其禁带宽度是 1.47 eV,与太阳光谱匹配良好,易于形成 n 型和 p 型半导体薄膜,它的理论转换效率高达 28%。

CdS/CdTe 薄膜太阳能电池,就是利用 CdS 的优良窗口效应和 CdTe 良好的光电转换而做成的一种层叠的异质结薄膜太阳能电池。这种异质结太阳能电池具有晶格失配度小、热膨胀失配率低、能隙大、稳定性好等优点,其理论转换效率是 17%。CdS/CdTe 太阳能电池价格与非晶硅太阳能电池的价格相当,但它的转换效率比非晶硅高,且稳定性好,是一种非常廉价的太阳能电池,所以被公认为是非晶硅太阳能电池的一个强有力的竞争者,是未来理想的太阳能电池。近来研究发现 CdTe 和 CdS 膜很容易获得纳米晶粒结构,有望成为纳米太阳能电池的材料。目前,CdS/CdTe 太阳能电池在国外已商业化生产,大面积组件转换效率约为 9%。国内已由四川大学太阳能材料与器件研究所建成了第一条中试生产线,制作的大面积(300 mm×400 mm)电池组件效率超过 8%。

CdS/CdTe 太阳能电池的结构为:Glass/ SnO_2 :F/CdS/CdTe/ ZnTe / ZnTe :Cu/Ni,电池的结构示意如图 5-39 所示。

早期研究主要是在 CdTe 单晶片上利用真空蒸发、分子束外延、MOCVD 等方法沉积 CdS 层制成太阳能电池,其转换效率较高,可达 12% 以上。但由于制备单晶 CdTe 成本很高,因此该电池一直处于研究阶段。后来,由于薄膜技术的广泛利用,目前较多的是用真空蒸发(VE)、溅射沉积、化学沉积(CBD)、化学喷涂(CS)、近空间升华(CSS)、电沉积(ED)、化学气相沉积(CVD)、丝网印刷(SP)等方法来制作多晶薄膜 CdS/CdTe 太阳能电池,使成本大大降低,同时还使转化效率和

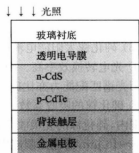


图 5-39 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的结构示意图

太阳能电池的性能得到提高。在 CdS/CdTe 太阳能电池的各种制备方法中,丝网印刷工艺是最简单、成本最低的工艺,并且最容易实现大规模生产。如表 5-4 所示为几种典型的制备方法和制备的薄膜 CdS/CdTe 太阳能电池的特性。

表 5-4 薄膜 CdS/CdTe 太阳能电池的特性

沉积方法	面积/cm ²	效率/%	短路电流/(mA·cm ⁻²)	开路电压/mV	F _F
CSS	1.05	15.8	25.09	843	0.745
电沉积	0.02	14.2	23.5	819	0.74
喷涂	0.30	12.7	26.21	799	0.605
丝网印刷	1.02	11.3	21.1	797	0.67
PVD	0.191	11.0	20.09	789	0.692

3. 多元系化合物太阳能电池

多元系化合物铜铟硒(CuInSe₂, CIS)或铜铟镓硒(CuInGaSe₂, CIGS)是光学吸收系数极高的半导体材料。以 CIS、CIGS 为吸收层的薄膜电池适合光电转换,不存在光致衰退问题,转换效率和多晶硅一样。由于它具有价格低廉、性能良好和工艺简单等优点,而成为最具潜力的第三代太阳能电池材料。

1) CIGS 电池的结构

CIGS 薄膜太阳能电池的基本结构为:Glass/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/Al₂ZnO/Al;Ni/ZnO/Ni-Al,其结构如图 5-40 所示。衬底一般采用玻璃,也可以采用柔性薄膜。一般采用真空溅射、蒸发或者其他非真空的方法,分别沉积多层薄膜,形成 p-n 结构而构成光电转换器件。从光入射层开始,各层分别为:金属栅状电极、减反射膜、窗口层(ZnO)、过渡层(CdS)、光吸收层(CIGS)、金属背电极(Mo)、玻璃衬底。经过 30 多年的研究,CIGS 太阳能电池发展了很多不同结构。最主要差别在于窗口材料的不同选择。最早是用 n 型半导体 CdS 作窗口层,其禁带宽度为 2.42 eV,一般通过掺入少量的 ZnS,成为 CdZnS 材料,主要目的是增加带隙。但是,镉是重金属元素,对环境有害,而且材料本身带隙偏窄。近年来的研究发现,窗口层改用 ZnO 效果更好,ZnO 带宽可达到 3.3 eV,CdS 的厚度降到只有约 50 nm,只作为过渡层。为了增加光的人射率,最后在电池表面蒸发一层减反膜(一般采用 MgF₂),电池的效率会得到 1%~2% 的提高。

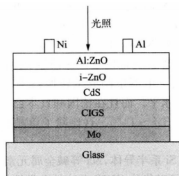


图 5-40 CIGS 薄膜太阳能电池的结构示意图

现在的研究表明,衬底一般采用碱性钠钙玻璃(碱石灰玻璃),主要是这种玻璃含有金属钠离

子。Na 通过扩散可以进入电池的吸收层,这有助于薄膜晶粒的生长。Mo 作为电池的底电极要求具有比较好的结晶度和低的表面电阻,制备过程中要考虑的另外一个主要方面是电池的层间附着力,一般要求 Mo 层具有鱼鳞状结构,以增加上下层之间的接触面积;CIGS 层作为光吸收层是电池的最关键部分,要求制备出的半导体薄膜是 p 型的,且具有很好的黄铜矿结构,晶粒大、缺陷少是制备高效率电池的关键;CdS 作为缓冲层,不但能降低 i-ZnO 与 p-CIGS 之间带隙的不连续性,而且可以解决 CIGS 和 ZnO 晶格不匹配的问题;n-ZnO(AZO)作为电池的上电极,要求具有低的表面电阻,好的可见光透过率,与 Al 电极构成欧姆接触;防反射层 MgF_2 可以降低光在接收面的反射,提高电池的效率。i-ZnO 和 CdS 层作为电池的 n 型层,同 p 型 CIGS 半导体薄膜构成 p-n 结。

2) CIGS 薄膜的制备方法

CIGS 薄膜太阳能电池的底电极 Mo 和上电极 n-ZnO 一般采用磁控溅射的方法,工艺路线比较成熟。最关键的吸收层的制备有许多不同的方法,包括:蒸发法、溅射后硒化法、电化学沉积法、喷涂热解法和丝网印刷法等。现在研究最广泛、制备出电池效率比较高的是共蒸发和溅射后硒化法,被产业界广泛采用。后几种属于非真空方法,实际利用还有很多技术问题要克服。

3) CIGS 系太阳能电池的特点

CIGS 组成可表示成 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ 的形式,具有黄铜矿结构,是 $CuInSe_2$ 和 $CuGaSe_2$ 的混晶半导体。CIGS 是由 II-VI 族化合物衍生而来,其中 II 族化合物由 I 族(Cu)与 III 族(In)取代而形成三元化合物,Cu、In 原子规则地填入原来 II 族原子位置。这种电池的优势体现在以下几个方面。

(1) CIS 是一种直接带隙的半导体材料,其能隙为 1.04 eV(77 K),对温度的变化不敏感。光吸收系数高达 10^5 cm^{-1} ,是已知的半导体材料中光吸收系数最高的,对于太阳能电池基区光子的吸收、少数载流子的收集(即对光电流的收集)是非常有利的条件。这就是 $CdS/CuInSe_2$ 太阳能电池(39 mA/cm^2)具有这样高的短路电流密度的原因。电池吸收层的厚度可以降低到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$,这样可以大大降低原材料的消耗。

(2) 掺入适量 Ga 取代 In 制成 CIGS 四元固溶半导体,可以通过调整 Ga 的含量使半导体的禁带宽度在 1.04~1.70 eV 变化,非常适合于调整和优化禁带宽度。如在膜厚方面调整 Ga 的含量,形成梯度带隙半导体,会产生背表面场效应,可获得更多的电流输出。据日本科学家小长井诚的预测,这种电池的光电转换效率将超过 50%。能进行这种带隙裁剪是 CIGS 系电池相对于 Si 系和 CdTe 系电池的最大的优势。

(3) 转换效率高。1996 年,美国 NERL 制出了转换效率达 17.7% 的 CIGS 电池,2007 年,美国可再生能源实验室,用三步共蒸法制备的 CIGS 薄膜太阳能电池,光电转化效率达到了 19.9%。日本的青山学院大学、松下电器也制成了转换效率超过 18% 的 CIGS 电池。德国在 CIGS 的研究方面也几乎处于同一水平。而且在德国和日本已经进行了一定规模的民用的产业化生产。电池模块的转换效率达 13%~14%。这比除了单晶硅以外的其他太阳能电池模块的转换效率都高。

(4) CIGS 的 Na 效应。对于 Si 系半导体,Na 等碱金属元素是避之唯恐不及的半导体杀手,而在 CIGS 系中,微量的 Na 掺杂可以优化 CIGS 电池的电学性能,尤其能提高 p 型 CIGS 的传导率,也会提高转换效率和成品率,因此使用钠钙玻璃作为 CIGS 的基板,除了成本低、膨胀系数相近以外,还有 Na 掺杂的考虑。

(5) CIGS 可以在玻璃基板上形成缺陷很少的、晶粒巨大的高品质结晶。而这种晶粒尺寸是

其他的多晶薄膜无法达到的。

(6) 电池的稳定性好。CIS 具有非常优良的抗干扰、抗辐射能力,没有光致衰退效应(SWE),该类太阳能电池的工作寿命长。有实验结果说明比寿命长的单晶硅电池的寿命(一般为40年)还长。

(7) 制造成本较低。价格低廉,电池制造成本和能量偿还时间(电池发电量等于制造该电池的能耗所需时间)均低于晶体硅太阳能电池。

5.6.3 有机半导体太阳能电池

通常情况下,高分子聚合物由许多排列无序的大分子组成,通电后,当电流增大时,高分子聚合物内部会形成凌乱的网状物,并马上停止导电。1977年,Alan J Heeger、Alan G MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 三位科学家发现,掺杂碘或五氟化砷的聚乙炔具有半导体特性,也能传输电流,可以达到 10^3 S/cm ,从此改变了聚合物是绝缘体的观念。1990年,英国剑桥大学研究小组发现共轭聚合物聚苯乙烯撑具有电致发光的性能,导电聚合物的半导体性质开始引起人们的关注并迅速地发展起来。1992年,N. S. Sariciftci 等发现导电聚合物和富勒烯 C60 之间存在着光致电荷瞬态转移现象。他们结合光诱导吸收、光诱导电子自旋共振等实验,证实共轭导电聚合物 MEH-PPV 被光激发后,与 C60 之间存在瞬态电荷转移,时间约为 45 fs。1995年,G. Yu 等用 MEH-PPV 与 C60 的衍生物 PCBM 的混合物作为有源层制备了聚合物体异质结太阳能电池,在 20 mW/cm^2 、430 nm 的单色光照射下,能量转换效率为 2.9%。2001年,Shaheen 等用 MDMO-PPV 与 PCBM 的混合物作为有源层,通过对有源层溶剂的选择,控制有源层的形貌。实验证明,与甲苯相比,氯苯作为有机溶剂形成的有源层形貌具有更细化的分相。器件在 80 mW/cm^2 、AM1.5G 的模拟太阳光照射下,能量转换效率达到 2.5%。2009年,Hsiang-Yu Chen 等通过分子设计降低聚合物的 HOMO 能级,从而提高了器件的开路电压和能量转换效率。基于 PBDTTT 系列衍生物和 PCBM 体系的聚合物太阳能电池,经过美国国家能源实验室校正后,短路电流为 13.364 mA/cm^2 ,开路电压为 0.76 V,填充因子为 66.39%,能量转换效率为 6.77%。2010年,Yongye Liang 等设计了一种新的窄禁带聚合物——PTB7。基于 PTB7 和 PC70BM 的聚合物太阳能电池,在 100 mW/cm^2 、AM1.5G 模拟太阳光照射下,短路电流为 14.5 mA/cm^2 ,开路电压为 0.74 V,填充因子为 68.97%,能量转换效率为 7.4%。这些发现为导电高分子聚合物日后取代硅晶体成为新一代半导体材料奠定了基础。

1. 有机半导体太阳能电池的工作原理

由于材料的不同,电流的产生过程也会有所不同。目前无机半导体的理论研究比较成熟,而有机半导体体系的电流产生过程仍有许多值得探讨的地方,也是目前的研究热点。有机半导体吸收光子产生电子空穴对(激子),激子的结合能为 0.2~1.0 eV,高于相应的无机半导体激发产生的电子空穴对的结合能,所以电子空穴对不会自动解离形成自由移动的电子和空穴,需要电场驱动电子空穴对进行解离。两种具有不同电子亲和能和电离势的材料相接触,接触界面处产生接触电势差,可以驱动电子空穴对解离。单纯由一种纯有机化合物夹在两层金属电极之间制成的肖特基电池效率很低,后来将 p 型半导体材料(电子给体, donor)和 n 型半导体材料(电子受体, acceptor)复合,发现两种材料的界面电子空穴对的解离非常有效,光激发单元的发光复合退火过程有效地得到抑制,导致高效的电荷分离,也就是通常所说的 p-n 异质结型太阳能电池。

2. 有机半导体太阳能电池材料

1) 有机小分子化合物

最早期的有机太阳能电池为肖特基电池,是在真空条件下把有机半导体染料如酞菁等蒸镀在基板上形成夹心式结构。这类电池对于研究光电转换机理很有帮助,但是蒸镀薄膜的加工工艺比较复杂,有时候薄膜容易脱落。因此又发展了将有机染料半导体分散在聚碳酸酯(PC)、聚醋酸乙烯酯(PVAC)、聚乙烯吡啶(PVK)等聚合物中的技术。然而这些技术虽然能提高涂层的柔韧性,但半导体的含量相对较低,使光生载流子减少,短路电流下降。

酞菁类化合物是典型的 p 型有机半导体,具有离域的平面大 π 键,在 600~800 nm 的光谱区域有较大吸收。同时花类化合物是典型的 n 型半导体材料,具有较高的电荷传输能力,在 400~600 nm 光谱区域内有较强吸收。

2) 有机大分子化合物

1998 年, Friend 研究小组在聚合物光诱导电荷转移光电池的研究中获得了重大的发展,他们用聚噻吩衍生物 POPT 作为电子给体,用聚亚苯基乙烯基 MEH-CN-PPV 取代 C60 利用层压技术制成了光电池器件。由于要获得稳定高迁移率的状态, POPT 必须经过热处理或溶剂处理,可以有效地减少单层共混 POPT:MEH-CN-PPV 相分离,从而使其效率大致只与纯 MEH-CN-PPV 器件相当。为此利用层压技术制得的双层器件结构 ITO/POPT:MEH-CN-PPV(19:1)/Al, 能量转换效率在模拟太阳光下为 1.9%。

Padinger 等将热稳定性较好、玻璃化转变温度(T_g)较高的聚 3-己基噻吩(P3HT);PCBM 共混体系在高于其 T_g 的温度下经过退火处理,迫使聚合物链沿着电场定向排列,结构有序度大大提高,载流子的传输能力提高,使得器件的效率 η 由 0.4% 提高到 3.5%。聚噻吩衍生物越来越受到人们的重视,它们不仅共轭程度高,具有较高的电导率、易于合成,并且具有较好的环境稳定性和热稳定性。

2003 年, Takahashi 等将聚噻吩衍生物 PTh 与光敏剂卟啉 H_2PC 共混后与茈萘衍生物 PV 制成双层膜器件,在 430 nm 处的能量转换效率最高达到了 2.91%。

3) 模拟叶绿素材料

植物的叶绿素可将太阳能转化为化学能的关键一步是叶绿素分子受到光激发后产生电荷分离态,且电荷分离态寿命长达 1s。电荷分离态存在时间越长越有利于电荷的输出。美国阿尔贡国家实验室的工作人员合成了具有如下结构的化合物 C-P-Q。卟啉环吸收太阳光,将电子转移到受体苯醌环上,胡萝卜素也可以吸收太阳光,将电子注入卟啉环,最后正电荷集中在胡萝卜素分子上,负电荷集中在苯醌环上,电荷分离态的存在时间高达 4 ms。卟啉环对太阳光的吸收远大于胡萝卜素。如果将该分子制成极化膜附着在导电高分子膜上,就可以将太阳能转化为电能。

4) 有机无机杂化体系

2002 年, Alivisatos 发现在红外光区有较好吸收且载流子迁移率较高的棒状无机纳米粒子 CdSe 与聚 3-己基噻吩 P3HT 直接从吡啶氯仿溶液中旋转涂膜,制成如下器件(图 5-41)。在 AM1.5G 模拟太阳光条件下,能量转换效率达到 1.7%。在共轭聚合物中, P3HT 的场效应迁移率是最高的,达到 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这些体系大大拓宽了人们对此类材料结构设计的思路,从而使得有机太阳能电池各种材料的性能得到不断的改善。根据量子阱效应,改变纳米粒子的大小可以调节它的吸收光谱。

3. 有机半导体太阳能电池的优点

- ① 化学可变性大,原料来源广泛;
- ② 有多种途径可改变和提高材料光谱吸收能力,扩展光谱吸收范围,并提高载流子的传送

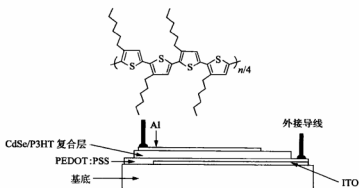


图 5-41 电池结构示意图及 P3HT 结构式

能力；

③ 加工容易,可采用旋转法、流延法大面积成膜,还可进行拉伸取向使极性分子规整排列,采用 L. B 膜技术在分子生长方向控制膜的厚度；

④ 容易进行物理改性,如采用高能离子注入掺杂或辐照处理可提高载流子的传导能力,减小电阻损耗提高短路电流；

⑤ 电池制作的结构多样化；

⑥ 价格便宜,有机高分子半导体材料的合成工艺比较简单,如酞菁类染料早已实现工业化生产,因而成本低廉,这是有机太阳能电池实用化最具有竞争能力的因素。

有机半导体太阳能电池与传统的化合物半导体电池、普通硅太阳能电池相比,其优势在于更轻薄灵活、而且成本低廉。但其转化效率不高,使用寿命偏短,一直是阻碍有机半导体太阳能电池技术市场化发展的瓶颈。

4. 应用及前景

与传统硅电池相比,有机太阳能电池更轻薄,在同等体积的情况下,展开后的受光面积会大大增加。因此,可将有机太阳能电池应用于通信卫星中,提高光电利用率。而且,由于其轻薄、柔软、易携带的特性,有机太阳能电池不久将能给微型电脑、数码音乐播放器、无线鼠标等小型电子设备提供能源。

在有机太阳能电池上可体现各种颜色和图案,更加精美的设计使它们能够很好地融合于建筑设计等领域。用廉价的有机太阳能电池作某些办公楼的外墙装饰可以吸收太阳能发电供楼内使用(如取暖、照明、工作用电),充分利用了能源。在衣服表层嵌入轻薄柔软的有机太阳能电池与有机发光材料,将太阳能转化为电能并储存,冬天可发热保暖,衣服在夜间也会发出各种颜色的可见光,使人们的衣服更加绚丽。

5.6.4 染料敏化纳米晶太阳能电池

1991 年,瑞士洛桑联邦理工学院的 Gratzel 教授研制出用羧酸联吡啶钌(Ⅱ)染料敏化的 TiO_2 纳米晶多孔膜作为光电阳极的化学太阳能电池,称为染料敏化纳米晶太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC)。其光电转换效率在 AM1.5 模拟日光照射下可达 7.1%~7.9%,接近了多晶硅电池的能量转换效率,成本仅为硅光电池的 1/10~1/5,使用寿命可达 15 年以上,该类电池与传统的晶体硅太阳能电池相比,具有结构简单、成本低廉、易于制造的优点,光稳定性好,

对光强度和温度变化不敏感,对环境无污染,因此自其问世以来就得到人们的广泛关注,近年来随着电池性能的不断优化,在 AM1.0 的光照条件下,光电转换效率已经达到 11.18%。

1998 年,Gratzel 等进一步研制出全固态纳米晶太阳能电池,利用固体有机空穴传输材料替代液体电解质,单色光光电转换效率(IPCE)达到 33%,引起了全世界的关注。2003 年 Gratzel 等又将准固态电解质成功地用于纳米晶太阳能电池,并取得了 7% 的电池转换效率,从而很好地解决了电池的封装和运输问题。因此,Gratzel 收获了“染料敏化太阳能电池之父”的美称。

染料敏化太阳能电池主要由宽带隙的多孔 n 型半导体(如 TiO_2 、 ZnO 等)、敏化层(有机染料敏化剂)及电解质或 p 型半导体组成。由于采用了成本更低的多孔的 n 型 TiO_2 或 ZnO 半导体薄膜及有机染料分子,不仅大大提高了对光的吸收效率,还大规模地降低了电池的制造成本,所以具有很好的开发应用前景。

1. DSSC 电池的工作原理

在常规的 p-n 结光伏电池(如硅太阳能电池)中,半导体起两个作用,其一为吸收入射光,捕获光子激发产生电子和空穴;其二为传导光生载流子,通过结效应,电子和空穴分开。但是,对于 DSSC 而言,这两种作用是分别执行的。首先光的捕获由光敏染料完成,而传导和收集光生载流子的作用则由纳米半导体来完成。在该类太阳能电池中, TiO_2 是一种宽禁带的 n 型半导体,其禁带宽为 3.2 eV,只能吸收波长小于 375 nm 的紫外光,可见光不能将它激发,需要对其进行一定的敏化处理,即在 TiO_2 表面吸附染料光敏剂,从而实现有效的光电转化。吸附在纳米 TiO_2 表面的光敏染料吸收太阳光跃迁至激发态,激发态电子迅速注入紧邻的较低能级的 TiO_2 导带中,实现电荷分离,发生电子的迁移,这是产生光电流的关键。

2. DSSC 电池的结构

DSSC 电池是由透明导电玻璃、纳米晶氧化物半导体膜、敏化染料、电解质溶液以及对电极构成的三明治式结构,如图 5-42 所示。

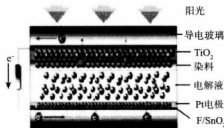


图 5-42 DSSC 电池的结构示意图

1) 导电玻璃

透明的导电玻璃(TCO)是染料敏化太阳能电池 TiO_2 薄膜的载体,同时也是光阳极上电子的传导器和对电极上电子的收集器。导电玻璃是在厚度为 1~3 mm 的普通玻璃表面上,使用溅射、化学沉积等方法镀上一层 0.5~0.7 μm 厚的掺 F 的 SnO_2 膜或氧化铟锡(ITO)膜。一般要求方块电阻在 1.0~2.0 $\Omega\cdot\text{cm}$,透光率在 85% 以上,它起着传输和收集正、负电极电子的作用。为使电极达到更好的光和电子收集效率,有时需经特殊处理,如在氧化铟锡膜和玻璃之间扩散一层约 0.1 μm 厚的 SiO_2 ,以防止普通玻璃中的 Na^+ 、 K^+ 等在高温烧结过程中扩散到 SnO_2 膜中。

除了采用导电玻璃作为导电层基底外,还可以采用柔性材料,如塑料来制备电极。这样的电池具有缩放容易、易于运输等优点,拓展了染料敏化太阳能电池的应用领域。2006年,Gratzel研究小组组装了一种用金属钛代替导电玻璃,而对电极则为ITO/PEN(ITO/polyethylenenaphthalate)的染料敏化太阳能电池。用染料N719敏化后,与导电玻璃作工作电极的染料敏化太阳能电池相比,由于电解液与对电极对光的吸收和界面电阻的增加, J_{sc} 和 F_F 都有所降低,总的光电转换效率为7.2%。

2) 纳米晶多孔氧化物半导体薄膜

纳米晶多孔的半导体光阳极是整个染料敏化太阳能电池的核心组成部分。氧化物半导体的纳米晶通过镀膜均匀沉积到导电玻璃衬底上,形成彼此连接的纳米晶的网格,它的结构和性能直接关系到与光敏染料分子的匹配和电子注入效率。目前常用氧化物半导体是纳米晶 TiO_2 ,其他如 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 $SrTiO_3$ 等也被广泛研究。与其他的半导体材料相比,纳米 TiO_2 多孔薄膜拥有巨大的内比表面积($80\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$),其总表面积为几何表面积的1000倍,其粒径集中在 $15\sim 20\text{ nm}$, TiO_2 薄膜的厚度通常在 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,对染料的吸附能力超强,光电转换效率高。

3) 光敏染料

染料光敏剂也是DSSC电池的核心部分,在电池中主要起吸收太阳光产生电子的作用,将直接影响电池的光电转换效率。一个好的光敏染料应该具有高的化学稳定性和光稳定性,在自然光下可以持续地被氧化还原108次,相当于电池正常运行20年的时间。可见光范围内有较强的、较宽的吸收光谱;理想的氧化还原电位和较长的激发态寿命;它的基态能级应位于半导体的禁带中,激发态能级应高于半导体导带底并与半导体有良好的能级匹配,使电子由激发态染料分子向半导体导带中的注入是热力学允许的。另外,为了更好地捕获可见光,还应该具有较大的摩尔消光系数。

目前报道的染料光敏剂主要有无机染料和有机染料两种。无机染料主要包括联吡啶金属配合物、卟啉和酞菁金属配合物。有机染料种类繁多,主要有天然染料和合成染料。

4) 电解质

在染料敏化太阳能电池中,电解质的关键作用是将电子传输给氧化态的染料分子,并将空穴传输到对电极。电解质中必须要有氧化还原电对,其中应用最为广泛、研究最为透彻的是 I^-/I_3^- 。

电解质主要分为四大类,分别是液态电解质、离子液态电解质、准固态电解质和固态电解质。传统的有机溶剂液态电解质存在易挥发的缺点,近些年来发展起来的离子液态电解质克服了 this 缺点,它具有非常小的饱和蒸气压、不挥发、无色、无臭;较大的稳定温度范围,较好的化学稳定性及较宽的电化学稳定电位窗口等优点。2008年,Wang等合成了5种新型的1-醋酸乙烯-3-烷基噻唑碘化物离子液态电解质。虽然离子液态电解质性能优于有机溶剂电解质,但仍然存在诸如封装困难、易泄漏等问题,从而给染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池的实际应用带来困难。为解决这些问题,人们已经逐渐开始关注固态和准固态电解质,并取得了一定的进展。其中,高分子聚合物作为固态或准固态电解质是主要的研究方向之一,包括高分子聚合物凝胶电解质和导电高分子聚合物固态电解质两类。

5) 对电极

对电极也称光阴极,通常是由导电玻璃和附着在其上的铂薄膜构成。在电池中对电极有以下几方面的作用:将从外电路获得的电子转移给电解质中氧化还原电对的 I_3^- ;Pt作为催化剂,催化还原 I_3^- ;导电玻璃上的铂层可以充当反光镜,将没有被染料吸收的光(特别是红外光)反射回去,使染料再次吸收。纳米粒子的光散射结合反光镜的光反射可以使入射光在纳米网络中无规

则穿行,使红外光区的吸收增加 $4n^2$ (n 为染料敏化纳米晶膜在相应长波区域内的折射率),显著改善红外光区的光电转化效率。

但是铂价格昂贵,制备工艺复杂。近年来人们尝试利用多孔碳电极代替 Pt 作为对电极,也可以达到较为理想的效果。2007 年, Ramasamy 等采用碳纳米颗粒作为对电极得到了 6.7% (AM1.5, 100 mW/cm²) 的光电转换效率,并表现出良好的稳定性。2008 年, Wu 等将聚吡咯纳米颗粒附着于导电玻璃上作为对电极,光敏染料采用 N719, DSSC 的光电转换效率高达 7.7%。

3. DSSC 电池的应用

经过 20 年的技术更新,如今,染料敏化太阳能电池投入了大规模工业生产,并在欧美市场上初露峥嵘,成为索尼等公司电子阅读器的指定电源。而一系列安装着染料敏化太阳能电池薄膜的高尔夫球包、网球包、登山包等户外装备也登陆各大商场。索尼公司已经开发出一种 DSSC 供电灯,而 Corus 和 Konarka 公司都在屋顶集成光伏(RIPV)中试验其产品应用。已有几家开发商正在利用 DSSCs 能力的优势,为各种非并网式照明应用提供电力。

《纽约时报》预言,未来几年,“敏感”的染料敏化太阳能电池将会“踢走”硅系太阳能电池,占据电池界的主流地位。

思考题

- [1] 说明太阳能发电系统的构成。
- [2] 说明单晶硅太阳能电池的工作原理。
- [3] 说明多元化合物薄膜太阳能电池有哪些。

参考文献

- [1] 赵争鸣,刘建政,孙晓瑛,等. 太阳能光伏发电及其应用. 北京:科学出版社,2005.
- [2] 李建保,李敬. 新能源材料及其应用技术. 北京:清华大学出版社,2005.
- [3] 雷永泉. 新能源材料. 天津:天津大学出版社,2002,5.
- [4] Chen C, Chen J, Wu S, et al. Multifunctionalized Ruthenium-Based Supersensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47 (38):7342 - 7345.
- [5] Eu S, Hayashi S, Umeyama T, et al. Quinoxaline-Fused Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C*, 2008, 112 (11):4396 - 4405.
- [6] Reddy P, Giribabu L, Lyness C, et al. Efficient Sensitization of Nanoerystalline TiO₂ Film by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(3):373 - 376.
- [7] Wang Z, Cui Y, Hara K, et al. A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Mater*, 2007, 19 (8):1138 - 1141.
- [8] Choi H, Baik C, Kang S, et al. Highly Efficient and Thermally Stable Organic Sensitizers for Solvent-Free Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(2):327 - 330.



半导体照明发光材料

本章内容提要

半导体照明是一种基于半导体发光二极管新型光源的固态照明,是 21 世纪最具发展前景的高技术领域之一,已经成为人类照明史上继白炽灯、荧光灯之后的又一次飞跃。白光 LED 的发展,使发光材料的研究与应用进入了一个新的研究阶段。本章将介绍半导体照明、半导体材料及照明发光材料,并着重介绍几种半导体照明发光材料,例如铈掺杂钕铝石榴石、硅酸盐基质及氮化物基质白光 LED 发光材料。

半导体照明是指用全固态发光器件即发射白光的发光二极管——白光 LED(light emitting diode)作为光源的照明技术。它利用固体半导体芯片作为发光材料,具有高效、节能、环保、寿命长、易维护、可靠性高等优点。白光 LED 的发展,使发光材料的研究与应用进入一个新的研究阶段。由于激发源是短波紫外、长波紫外或蓝光发射的半导体,且输出功率高,因此对发光材料性能会提出特定的要求,而针对这些特定要求开展白光 LED 专用发光材料的研究成为新的研究课题。

6.1 半导体照明

6.1.1 LED 的发展概况

半导体 p-n 结发光现象的发现可追溯到 20 世纪 20 年代。德国科学家 O. W. Losow 在研究 SiC 检波器时,首先观察到了这种发光现象。由于当时受材料制备、器件工艺技术的限制,这一重要发现没有被迅速利用。直至四十年后,随着 III-V 族材料与器件工艺的进步,人们终于研制成功了具有实用价值的发射红光的 GaAsP 发光二极管,并被 GE 公司大量生产用作仪器仪表指示。此后,由于 GaAs、GaP 等材料研究与器件工艺的进一步发展,除深红色的 LED 外,包括橙、黄、黄绿等各种色光的 LED 器件也大量涌现于市场。

出于多种原因, GaP、GaAsP 等 LED 器件的发光效率很低, 光强通常在 10 mcd 以下, 只能用作室内显示之用。随着半导体材料及器件工艺的进步, 特别是 MOCVD 等外延工艺的日益成熟, 至 20 世纪 90 年代初, 日本东芝公司与美国 HP 公司先后研制成功双异质结与多量子阱结构的橙色与黄色的 InGaAlP 发光二极管。与 GaP 和 GaAsP 器件相比, 其光强获得了数十倍的提高。不久, 日本的日亚化学公司(Nichia)与美国的克雷(Cree)公司通过 MOCVD 技术分别在蓝宝石与 SiC 衬底上成功生长了具有器件结构的 GaN 基 LED 外延片, 并制造了亮度很高的蓝、绿及紫光 LED 器件。

超高亮度 LED 器件的出现,为 LED 应用领域的拓展开辟了极为绚丽的前景。首先是亮度提高使 LED 器件的应用从室内走向室外。即使在很强的阳光下,这类 cd 级的 LED 管仍能熠熠

发亮,色彩斑斓。目前已大量应用于室外大屏幕显示、汽车状态指示、交通信号灯、LCD 背光与通用照明等领域。超高亮 LED 的第二个特征是发光波长的扩展,InGaAlP 器件的出现使发光波段向短波扩展到 570 nm 的黄绿光区域,而 GaN 基器件更使发光波长扩至绿、蓝、紫色波段。如此,LED 器件不但使世界变得多彩,更有意义的是使固态白色照明光源的制造成为可能。与常规光源相比,LED 器件是冷光源,具有很长的寿命与很小的功耗。其次,LED 器件还具有体积小、坚固耐用、工作电压低、响应快、便于与计算机相连等优点。统计表明,在 20 世纪的最后五年内,高亮 LED 产品的应用市场一直保持着 40% 以上的增长率。随着世界经济的复苏以及白色照明光源项目的启动,相信 LED 的生产与应用会迎来一个更高的高潮。

6.1.2 LED 的结构及工作原理

图 6-1 为 LED 的结构截面图。要使 LED 发光,有源层的半导体材料必须是直接带隙材料,越过带隙的电子和空穴能够直接复合发射出光子。为了使器件有好的光和载流子限制,大多采用双异质结(DH)结构。

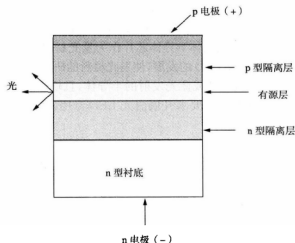


图 6-1 LED 的结构截面图

LED 的核心部分是由 p 型半导体和 n 型半导体组成的晶片,在 p 型半导体和 n 型半导体之间有一个过渡层,称为 p-n 结。其基本的工作机理是一个电光转换过程。当一个正向偏压施加于 p-n 结两端时,由于 p-n 结势垒的降低,p 区的正电荷将向 n 区扩散,n 区的电子也向 p 区扩散,同时在两个区域形成非平衡电荷的积累。对于一个真实的 p-n 结型器件,通常 p 区的载流子浓度远大于 n 区,致使 n 区非平衡空穴的积累远大于 p 区的电子积累(对于 p-n 结,情况正好相反)。由于电流注入产生的少数载流子是不稳定的,对于 p-n 结系统,注入价带中的非平衡空穴要与导带中的电子复合,其中多余的能量将以光的形式向外辐射,这就是 LED 发光的基本原理。通常,禁带宽度越大,辐射出的能量越大,对应的光子具有较短的波长;反之,禁带宽度越小,辐射出的能量越小,对应的光子具有较长的波长。对于 GaAsP、GaInAlP、InGaN、GaAlAs 等半导体材料,其禁带宽度对应的发光波长恰好处于 380~780 nm 的可见光区域,从而为 LED 的发展与应用提供了广阔的空间。

6.1.3 LED 光源特点

LED 作为一个发光器件,之所以备受人们的关注,是因为它具有较其他发光器件优越的特点。

(1) 工作寿命长。LED 作为一种半导体固体发光器件,较之其他发光器件有更长的工作寿命,其亮度半衰期通常可达到 10 万小时。如用 LED 替代传统的汽车用灯,那么,它的寿命将与汽车的寿命相当,具有终身不用修理与更换的特点。

(2) 耗电低。LED 是一种高效光电器件,因此在同等亮度下,耗电较少,可大幅度降低能耗。随着未来工艺和材料的发展,LED 将具有更高的发光效率。

(3) 响应时间快。LED 一般可在几十纳秒内响应,因此是一种高速器件,这也是其他光源望尘莫及的。采用 LED 制作汽车的高位刹车灯,在高速状态下,大大提高了汽车的安全性。

(4) 体积小、质量轻、耐冲击。这是半导体固体器件的固有特点。

(5) 易于调光、调色,可控性大。LED 作为一种发光器件,可以通过流过电流的变化控制亮度,也可通过不同波长 LED 的配置实现色彩的变化与调节。因此用 LED 组成的光源或显示屏,易于通过电子控制来达到各种应用的需要,与 IC 电脑在兼容性上无丝毫困难。另外,LED 光源的应用,原则上不受空间的限制,可塑性极强,可以任意延伸,实现积木式拼装。目前超大屏幕的彩色显示屏非 LED 莫属。

(6) 绿色、环保。用 LED 制作的光源不存在诸如水银、铅等环境污染物,不会污染环境。因此,人们将 LED 光源称为“绿色”光源是毫不为过的。

6.1.4 照明用 LED 特性

LED 照明光源的主流将是高亮度的白光 LED。目前,已商品化的白光 LED 多以蓝光单芯片加上 YAG 黄色荧光粉混合产生白光。未来较被看好的是三波长白光 LED,即以无机紫外光芯片加红、蓝、绿三种颜色荧光粉混合产生白光,它将取代荧光灯、紧凑型节能荧光灯泡及 LED 背光源等市场。LED 性能的光电参数如表 6-1 所示。

表 6-1 LED 性能的光电参数

性能用途	显示	照明	功能辐射
光性能	亮度或发光强度、光束角和发光强度分布、色品坐标、色纯度和主波长	光通量(有效光通量)、发光效率(lm/W)、中心强度分布、色品坐标、色温、显色指数	有效辐射功率、有效辐射照度、辐射强度分布、中心波长、峰值波长、带宽
电性能	正向电压、正向电流、反向击穿电压、反向漏电流		
光生物安全性能	视网膜蓝光危害曝辐值,眼睛的近紫外危害曝辐值,视网膜热危害曝辐值		

通用照明领域对白光 LED 的光电性能的基本要求如下:

- (1) 发光效率:约 100 lm/W($I_F=350$ mA);
- (2) 光通量:约 500 lm(=发光效率×正向电压×350 mA);
- (3) 色温:3 000~8 000 K;
- (4) 显色指数:大于 80;
- (5) 寿命:1~5 万小时。

6.1.5 LED 产业链构成

LED 产业链大致分为原材料(衬底)、外延片、芯片、封装及模块应用五个部分。

衬底作为半导体照明产业发展的基石,具有举足轻重的地位。衬底材料的选用直接决定了 LED 芯片的制造路线。当前用于 GaN 基 LED 的衬底材料比较多,但能用于商品化的衬底目前只有两种,即蓝宝石和碳化硅衬底。其他诸如 GaN、Si、ZnO 衬底还处于研发阶段,离产业化还有一段距离。

LED 外延片和芯片是 LED 产业技术的核心。外延片指的是在衬底上生长出的半导体薄膜,薄膜主要由 p 型、量子阱、n 型三个部分构成。芯片是 LED 的核心组件,也就是 p-n 结,其原理已在前面讲述,主要功能是把电能转化为光能。当前用于生产各种亮度 LED 的外延方法主要有金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、液相外延(LPE)、气相外延(VPE)。外延材料的测试仪器主要有 X 射线双晶衍射仪、荧光谱仪、卢瑟福背散射沟道谱仪等。芯片制造主要是作正负电极和完成分割检测。其制作工艺有镀金属膜、光刻、化学腐蚀或离子刻蚀、划片等。测试仪器主要有 LED 光电特性测试仪、光谱分析仪等。

LED 封装是指发光芯片的封装,要求能够保护灯芯且还要能够透光,其作用是完成输出电信号、保护灯芯正常工作。LED 封装工艺一般采用银浆固晶、焊线、环氧树脂灌胶、烘箱烘干、切筋、测试分档、包装等工艺。目前各工序都有半自动及全自动设备,工效和成品率都非常高,这些都保证了 LED 发光器件性能和寿命的优化。

LED 应用主要包括 LED 显示、照明器件、交通信号灯、航标灯光源、警示灯饰、车灯及通用照明等产业。

6.2 半导体发光材料

半导体发光材料是发光器件的基础。在半导体的发展历史上,1990 年代之前,作为第一代的半导体材料以硅(包括锗)材料为主元素的半导体占统治地位。但随着信息时代的来临,以砷化镓(GaAs)为代表的第二代化合物半导体材料显示了其巨大的优越性。而以氮化物(包括 SiC、ZnO 等宽禁带半导体)为代表的第三代半导体材料,由于其优越的发光特征正成为最重要的半导体材料之一。如果没有这些材料的研究进展,发光器件也绝不可能取得今天这样大的发展,今后器件性能的提高也很大程度上取决于材料的进展。

成为半导体发光材料的条件包括:

- (1) 半导体带隙宽度与可见光和紫外光子能量相匹配;
- (2) 只有直接带隙半导体才有较高的辐射复合概率;
- (3) 要求有好的晶体完整性、可以用合金方法调节带隙、有可用的 p 型和 n 型材料以及可以制备能带形状预先设计的异质结构和量子阱结构。

6.2.1 砷化镓(GaAs)

砷化镓是黑灰色固体,属闪锌矿结构,晶格常数为 $5.65 \times 10^{-10} \text{ m}$,熔点为 1237°C ,禁带宽度 1.4 eV ,是典型的直接跃迁型材料,发射的波长在 900 nm 左右,属于近红外区。它是许多发光器件的基础材料,外延生长用的衬底材料。其发光二极管采用普通封装结构时发光效率为 4% ,采用半球形结构时发光效率可达 20% 以上。它们被大量应用于遥控器和光电耦合器件。

砷化镓是半导体材料中兼具多方面优点的材料,但它制作的晶体二极管的放大倍数小,导热性差,不宜制作大功率器件。虽然砷化镓具有优越的性能,但由于它在高温下分解,故要生长理想化学配比的高纯单晶材料,技术上要求比较高。

6.2.2 氮化镓(GaN)

GaN在大气压下一一般是六方纤锌矿结构。它的一个原胞中有4个原子,原子体积大约为GaAs的一半。GaN是极稳定的化合物,又是坚硬的高熔点材料,熔点约为1700℃。它是一种宽禁带半导体($E_g=3.4\text{ eV}$),自由激子束缚能为25 meV,具有宽的直接带隙,GaN是优良的光电子材料,可以实现从红外到紫外全可见光范围的光发射和红、黄、蓝三原色具备的全光固体显示。

作为一种宽禁带半导体材料,GaN能够激发蓝光的独特物理和光电属性使其成为化合物半导体领域最热的研究领域,近年来在研发和商用器件方面的快速发展更使得GaN基相关产业充满活力。当前,GaN基的近紫外、蓝光、绿光发光二极管已经产业化,激光器和光探测器的研究也方兴未艾。

6.2.3 磷化镓(GaP)

GaP是人工合成的化合物半导体材料,是一种橙红色透明晶体。磷化镓的晶体结构为闪锌矿型,晶格常数为 $(5.447\pm0.06)\text{ \AA}$,化学键是以共价键为主的混合键,其离子键成分约为20%,300 K时能隙为2.26 eV,属间接跃迁型半导体。

磷化镓分为单晶材料和外延材料。工业生产的衬底单晶均为掺入硫、硅杂质的n型半导体。磷化镓外延材料是在磷化镓单晶衬底上通过液相外延或气相外延加扩散生长的方法制得,多用于制造发光二极管。液相外延材料可制造红色、黄绿色、纯绿色光的发光二极管,气相外延加扩散生长的材料,可制造黄色、黄绿色光的发光二极管。

6.2.4 氧化锌(ZnO)

ZnO具有铅锌矿结构, $a=0.325\ 33\text{ nm}$, $c=0.520\ 73\text{ nm}$, $z=2$,空间群为 $C46v-P63mc$ 。作为一种宽带隙半导体材料,其室温禁带宽度为3.37 eV,自由激子束缚能为60 meV。ZnO与GaN的晶体结构、晶格常量都很相似,晶格失配度只有2.2%(沿<001>方向)、热膨胀系数差异小,可以解决目前GaN生长困难的难题。

随着光电技术的进步,ZnO作为第三代半导体以及新一代蓝、紫光材料,引起了人们的广泛关注,特别是p型掺杂技术的突破,凸显了ZnO在半导体照明工程中的重要地位。尤其与GaN相比,ZnO具有很高的激子结合能(60 meV),远大于GaN(21 meV)的激子结合能,具有较低的光致发光和受激辐射阈值。本征ZnO是一种n型半导体,必须通过受主掺杂才能实现p型转变,但是由于氧化锌中存在较多本征施主缺陷,对受主掺杂产生自补偿作用,并且受主杂质固溶度很低,因此,p型ZnO的研究已成为国际上的研究热点。

6.2.5 碳化硅(SiC)

SiC的晶体结构可以包括立方(3C)、六方(2H、4H、6H…)以及菱方(15R、21R…)等。它们在能量上很接近,结构上由六角双层的不同堆积形成。最常见的形式是3C(闪锌矿结构ZB)。目前器件上用得最多的是3C-SiC、4H-SiC和6H-SiC。通过对具有相对最小带隙的

3C-SiC(2.4 eV)直至具有最大带隙的 2H-SiC(3.35 eV)的能带结构的研究发现,它们所有的价带-导带跃迁都有声子参与,也就是说这些类型的 SiC 半导体都是间接带隙半导体。

SiC 是目前发展最为成熟的宽禁带半导体材料。它有效的发光来源于通过杂质能级的间接复合过程。因此,掺入不同的杂质,可改变发光波长,其范围覆盖了从红到紫的各种色光。而 SiC 蓝光 LED 是唯一商品化的 SiC 器件,各种 SiC 多型体的 LED 覆盖整个可见光和近紫外光区域。6H-SiC 纯绿光(530 nm)的 LED 通过注入 Al 或液相外延得到,蓝光二极管是 n-Al 杂质对复合发光,4H-SiC 蓝光二极管是 n-B 杂质对复合发光。SiC 作为第三代宽禁带半导体的典型代表,无论是单晶衬底质量、导电的外延层还是高质量的介质绝缘膜和器件工艺等方面都比较成熟,或有可以借鉴的 SiC 器件工艺作参考,由此可以预测在未来的宽禁带半导体器件中, SiC 将担任主角,独霸功率和微电子器件市场。

6.3 半导体照明发光材料

实现白光 LED 有多种方案,而光转换白光 LED 是当今国内外的主流方案。白光 LED 的关键材料——高性能光转换荧光体的研发成为热点,因为它决定白光 LED 的光电重要特性和参数。目前实现半导体照明有以下三种主要方法:

- (1) 采用蓝色 LED 激发黄光荧光粉,实现二元混色白光;
- (2) 利用 UVLED 激发三基色荧光粉,由荧光粉发出的光合成白光;
- (3) 基于三基色原理,利用红、绿、蓝三基色 LED 芯片合成白光。

被广泛用于制作白光 LED 中的荧光体是 YAG:Ce 体系石榴石黄色发光材料,除此之外,一些为白光 LED 需求的新硅酸盐、钨钼酸盐、铝酸盐及氮(氧)化合物荧光体等被陆续地研发出来。激活离子主要集中在 Eu^{2+} 及 Ce^{3+} ,而 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Eu^{3+} 等用作白光 LED 发光材料的红光发射组分离子也有很多报道。

6.3.1 铈掺杂钇铝石榴石

1993 年,日本日亚化学公司(Nichia Chemical)的 Nakamura 首次成功研制出氮化物 LED,实现了蓝色半导体发光,并于 1996 年以发黄光系列的钇铝石榴石荧光粉配合蓝光发光二极管,实现了白光 LED。由此开始,白光 LED 得到了快速发展和广泛的应用,尤其是作为新一代无污染的绿色固体节能照明光源,引起了各国科研机构的高度重视,我国也将此列入 863 计划资助项目。

1. YAG 的晶体结构及性能

钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)空间群为 $\text{Oh}(10)-\text{Ia}3d$,属于立方晶系,晶格常数约为 1.200 2 nm。其结构为相互连接的四面体和八面体,这些四面体和八面体的角都是 O^{2-} ,中心都是 Al^{3+} ,四面体和八面体连接起来形成一个较大的不规则十二面体,其中心由 Y^{3+} 占据。单位晶胞中共有 8 个 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 分子,一共有 24 个 Y^{3+} 、40 个 Al^{3+} 、96 个 O^{2-} ,可分为三角、十二面体、八面体和四面体,立方晶体结构,是各向同性的晶体。其中 16 个 Al^{3+} 处于由 6 个 O^{2-} 配位的八面体的中心,另外 24 个 Al^{3+} 则处于由 4 个 O^{2-} 配位的四面体的中心。八面体的 Al^{3+} 形成体心立方结构,四面体的 Al^{3+} 和十二面体的 Y^{3+} 处于立方体的面等分线上,八面体和四面体都是变形的,其结构模型如图 6-2 所示。石榴石的晶胞可看作是十二面体、八面体和四面体的连接网。

由于 YAG 具有特定的结构和组成,因此具有一系列优良的物理和化学性能,是典型的高光

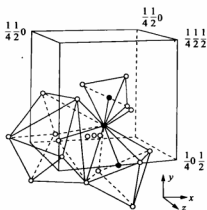


图 6-2 钇铝石榴石晶体单胞的八分之一结构模型

输出、衰减快、高温无机闪烁晶体。表 6-2 列出了 YAG 单晶的一些重要的物理性质。从表中可以看出, YAG 晶体具有良好的机械强度、透明度、导热性及化学稳定性。同时 YAG 在高温条件下表现出很低的蠕变速度率, 是目前已知抗高温蠕变性能最好的氧化物, 并且与 Al_2O_3 有着接近的线胀系数, 因此可替代 Al_2O_3 作为高温复合材料的增强材料。另一个突出特点是被广泛用作基质材料。由于 Y^{3+} 的半径与稀土离子的半径比较接近, 通过 Nd^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 等三价稀土离子取代 YAG 中的 Y^{3+} , 从而在钇铝石榴石中掺入一定数量的激活离子, 使其具有特殊的光学性能。掺杂稀土元素的钇铝石榴石(YAG)荧光粉体被广泛地应用于固态照明光源、交通信号灯、汽车状态指示、液晶显示(LCD)的背光源和大屏幕显示等领域。

表 6-2 YAG 单晶的一些重要的物理性质

空间群	熔点 /°C	体积密度 /(g/cm ³)	莫氏硬度 GPa	维氏硬度 GPa	导热系数(20 °C) /[J/(cm·°C·s)]	折射率
$1a3d$	1970	4.55	8.5	12.6	0.107	1.82

2. YAG:Ce³⁺ 发光机理

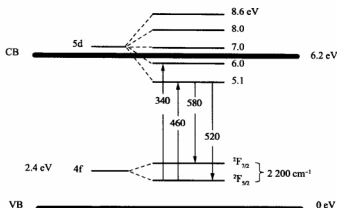
YAG:Ce³⁺ 发光机理来自基态 $4f^1$ 和激发态 $5d^1$ 带间允许的电子跃迁。位于 460 nm 的最低吸收带来自最低的 $^2F_{5/2}$ 子能级到激发的 2D 带的跃迁。发射光谱来自斯托克斯位移了的 2D 带到 $^2F_{5/2}$ (520 nm) 和 $^2F_{7/2}$ (580 nm) 子能级的跃迁。在室温下, 两组发射线交叠, 产生了一个宽带, 能级如图 6-3 所示。由于 460 nm 附近的激发峰与蓝光发光二极管的峰值波长一致, 同时这个波长也接近效率最高的二基色体现短波部分的波长(445 nm), 而且其发射光谱与补色相符合(570~590 nm), 从而复合产生白光。

3. YAG:Ce³⁺ 制备方法

荧光粉的制备技术到目前为止发展得已经相当成熟, 但随着对荧光粉性能要求的不断提高, 新的合成方法不断被研究开发。目前, 国内外制备 YAG 荧光粉的主要方法有高温固相反应法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、气相法、水热法和溶剂热法等。工业生产使用的主要以高温固相反应法为主。

1) 高温固相反应法

高温固相反应法是合成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的传统方法。它是将符合纯度要求的原料


 图 6-3 Ce(4f) 在 $Y_3Al_5O_{12}$ 的能级示意图

[如 $Y_2(CO_3)_3$ 或 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 H_3BO_3 等]与一定量的助熔剂(如 BaF_2 、 AlF_3 、 YF_3 等)充分混合、研磨均匀,先在 1 000~1 400 $^{\circ}C$ 氧化气氛中预烧,然后在 1 400~1 630 $^{\circ}C$ 弱还原气氛下进行焙烧,烧成后物料在稀盐酸溶液中洗涤,除去剩余助熔剂,干燥后得到高发光效率的 $YAG:Ce^{3+}$ 黄色荧光粉。

1984 年, G. de. With 等采用化学纯级 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末为原料,添加少量 SiO_2 ,经球磨混合后在 1 500 $^{\circ}C$ 保温 12 h 的条件下合成了 YAG 粉料。K. Ohno 和 T. Abe 在固相反应过程中引入 BaF_2 (或 AlF_3 、 CeF_3)作为烧结助剂在 1 500 $^{\circ}C$ 的条件下热处理 2 h,得到 Ce^{3+} 掺杂的单相 $Y_3Al_5O_{12}$ 粉体。 BaF_2 在反应过程中起催化剂的作用,在粉体形成的中间过程中参加反应。与不使用烧结助剂的固相反应法相比,该方法可以降低 YAG 的形成温度。A. Ikesue 研究以纳米级且无团聚的粉体为原料,可以在一定程度上降低固相反应的煅烧温度。Q. W. Zhang 和 F. Saito 采用借助于机械力化学的固相反应法合成 YAG 粉体。将 $Al(OH)_3$ 在 400 $^{\circ}C$ 煅烧 120 min 得到的过渡型氧化铝与 Y_2O_3 混合,在行星式球磨机上研磨 360 min,研磨后的粉末在 700 $^{\circ}C$ 煅烧,得到单相的 YAG 粉体。丁建红、李许波等以高纯 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ce_2O_3 为原料,加入一定量的助熔剂,于大气气氛中高温煅烧 3 h,将所得中间产物粉碎后,再于 1 300 $^{\circ}C$ 还原气氛下烧结 3 h,制得了高发光效率的 $YAG:Ce^{3+}$ 黄色荧光粉。张书生、庄卫东等深入研究了助熔剂在高温固相法制备荧光粉过程中的作用及对荧光粉性能的影响。结果表明:助熔剂 BaF_2 和 H_3BO_3 的加入不但有利于荧光粉的晶化,增强 $YAG:Ce^{3+}$ 的激发和发射光谱强度,而且能有效降低荧光粉的颗粒粒径。采用高能球磨和反应烧结相结合的方法,获取荧光性能好的荧光粉。王介强、郑少华等研究了制备条件对固相反应法制取 YAG 多晶体透光性的影响。刘如熹等采用固相法合成了荧光粉,研究了不同 Ce^{3+} 掺杂量荧光粉的晶体结构和发光光谱,以及用 Gd、Ga 离子取代 Ce^{3+} 来对荧光性能产生影响。王晶等研究了高亮度波长可调的 $YAG:Ce^{3+}$ 荧光粉的制备方法,按照化学式 $Y_{3-x}Al_5O_{12}:xCe^{3+}$ 的化学计量比关系,称取氧化铝、氧化钇和激活剂氧化铈, $x=0.01\sim0.05$; 加入 1%~5%(摩尔分数)的助熔剂,得到混合物,将该混合物研磨均匀,置于焙烧容器中;在该容器外放入碳棒,然后一并放入高温炉中加热,使高温炉升至 900 $^{\circ}C$,并恒温 30 min,然后使高温炉升至 1 550 $^{\circ}C$,焙烧,冷却后得到白光 LED 荧光粉。许并社等以氧化钇、氧化铝、氧化铈、硼酸、氟化钡、碳粉、无水乙醇为原料,氧化铈、氧化钇为激活剂,硼酸和氟化钡为助熔剂,无水乙醇为球磨介质,碳粉为还原剂,通过原料混合、研磨、球磨机球磨、高温管式炉煅烧、冷却、精细球

磨、过筛,最终得到高纯度的钇铝石榴石荧光粉黄色粉末,产物颗粒为球形,细微均匀,形成了单一的钇铝石榴石 YAG 相,其产品收率高达 95%,纯度可达 98%。

高温固相法所需设备简单,工艺流程简单,操作方便,而且所获微粒的晶体质量优良、表面缺陷少、发光效率高,适合于工业批量生产,但高温固相反应合成温度太高,反应时间长,生产设备易于损坏,而且荧光粉产品颗粒较粗,硬度较大,难以达到满意的粒度,粒度分布较宽,且不易得到单相的立方石榴石结构。但是这些缺点可以通过添加助熔剂,反复的研磨以及借助机械力的方法来克服,因此高温固相法还是很有发展前景的。

2) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的制备无机材料的新工艺,用这种方法来制备 YAG:Ce^{3+} 荧光粉是一种具有广阔应用前景的软化学合成方法。其基本原理是:稀土元素硝酸盐或醇盐溶于溶剂(水或有机溶剂)形成均质溶液,溶剂发生水解或醇解反应,反应产物为纳米级微小粒子并形成溶胶,溶胶经干燥转变为凝胶,凝胶再经干燥、煅烧,转化为最终产物。

D. D. Jia 等用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 以及 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 作原料用溶胶-凝胶法在 800 °C 制得单相 YAG,在 1 350 °C 达到最好的晶相,粒径大小在 30~100 nm。T. Tachiwaki 等采用 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,所形成的凝胶为非晶态,该产物在 880~935 °C 煅烧形成六方晶系的 YAlO_3 , YAlO_3 在 1 005~1 075 °C 的温度下转变为 YAG 相。M. Steinmann 等采用不同的原料,研究了用溶胶-凝胶法合成 YAG 粉体的过程,均在较低的温度下制备出了单相的 YAG 粉体。A. Katelnikovas 等采用 Y_2O_3 、 $[\text{NH}_4]_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,利用溶胶-凝胶技术制备了 YAG:Ce 荧光粉,并讨论 Ce 的加入量对荧光性能的影响,得出当 Ce 的含量超过 4%(摩尔分数)时,发生浓度猝灭。D. Ravichandran 等应用溶胶-凝胶过程使用有机金属先驱体制备 YAG:Eu 荧光粉体。国内杨隽、同卫平等以硝酸盐为原料、柠檬酸为配合剂,采用溶胶-凝胶法,在 1 000 °C 低温下合成了 YAG:Ce^{3+} 纳米荧光粉。结果表明,烧结温度越高,样品结晶度越好,颗粒尺寸也越大; Ce^{3+} 掺杂浓度并不影响光谱的位置,但影响光谱强度。严星煌等以硝酸铈、硝酸铝为原料,柠檬酸为配合剂,采用溶胶-凝胶法,在 800 °C 低温下合成了 YAG:Ce^{3+} 纳米荧光粉,并从光致发光谱中发现发光峰大约位于 530 nm,激发光谱有两个明显的宽带,峰位分别位于 340 nm 和 460 nm。以高分子网络作为胶凝剂的溶胶-凝胶法近年来也被研究者用来制备了 YAG:Ce 荧光粉。

C. Zhang 等在配制的铝、铈和钇的硝酸溶液中加入柠檬酸作为稳定剂,又加入了丙烯酸酯单体、 N,N' -亚甲基双丙烯酸酯及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在 80 °C 下加热 3 h,即可获得透明凝胶。将溶胶转移到可编程的升温炉中,以 2 °C/min 的速率升温,直到预设温度,并在此温度下保持 2 h,即可获得产品。其结果表明,在 900 °C 下烧结就可以完全形成无杂质相的 YAG,其平均尺寸在 200 nm 左右,激发和发射光谱都有一定程度的蓝移。S. H. Zhou 等在无机金属混合盐溶液中加入柠檬酸、聚乙烯醇,得到凝胶,再经过热处理后得到纳米 YAG:Ce^{3+} 荧光粉。

与传统的高温固相法相比,溶胶-凝胶法具有得到化学成分完全均匀分布的前驱物,合成的产品均匀性好、粒径小、纯度高、煅烧温度低且带状发射峰窄化,可提高荧光体的相对量子效率等优点。缺点是生产流程过长,由溶胶转化为干凝胶的过程中,水分包裹在胶体中不易失去,原料成本高;且以金属醇盐作原料,成本较高、有较大毒性,对人体健康和环境都有害,很难产业化,不符合现在绿色环保的要求。

3) 水热合成法

水热合成法是指在高压釜中以稀土硝酸盐水溶液作为反应体系,通过将反应体系加热到(或

接近)临界温度产生高压环境,利用反应物在高压下能溶于水,而在液相或气相中进行制备发光材料的一种方法。在水热条件下 YAG_2Ce 晶体的生长是基于晶体生长理论。

R. Kasuya 发展了一种新的水热合成技术并用制备了 YAG_2Ce 荧光粉。首先将异丙醇铝、醋酸铈和醋酸铈溶解于 1,4-丁二醇中,然后再将混合液转移至高压反应釜中,在 300 ℃、5.5 MPa 的条件下反应 1 h,即可获得纯净的 YAG 相。其制备的荧光粉粒径在 10 nm 左右,1,4-丁二醇和醋酸在一定程度上提高了其发光强度。T. Takamori 和 L. D. David 报道了水热合成 YAG_2Tb 发光粉体,反应条件是在 400~700 ℃、100 MPa 超临界水中反应 20 h。由于水热需要较高的合成温度和压力,采用有机溶剂代替水作溶剂的方法相继产生。X. Li 等用溶剂热法在 300 ℃的低温及 10 MPa 下合成了 YAG_2Ce 粉体。宋伟朋等在水中 450 ℃下保温 8 h 和乙醇-水环境中 350 ℃保温 4 h 合成了纯相的 YAG_2Ce 荧光粉,粉体呈球形,大小一致,直径大约为 200 nm,而且分散性好,没有团聚现象。M. Inoue 等采用有机溶剂热法在 300 ℃合成了粒径为 30 nm 的 YAG 微粒。H. Yukiya 和 H. Tsukasa 等按化学计量比混合 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Tb}(\text{OH})_3$ 和 KOH 合成凝胶,然后在超临界条件下(400 ℃、30 MPa),水热合成了 YAG_2Tb 纳米颗粒。房明浩等选择廉价的水作为溶剂,在加入 K_2CO_3 矿化剂的情况下,505 ℃便合成了纯相的 YAG,粉体颗粒较大。

此法既可制备单组分微小晶体,又可制备多组分的晶体;同时,粉体晶相、形貌、晶粒尺寸等与水热反应条件有很大的关系,如金属盐反应物浓度、反应温度、时间、加热速率等。由于克服了某些高温制备不可克服的晶型转变、分解、挥发等缺点,且粉末可达到纳米级,因此具有纯度高、分散性好、分布窄、无团聚等优点。然而水热合成时多采用有机溶剂生产成本高,而且又不环保,很难应用于生产,而合成的粉体由于团聚形成不规则的形状。

4) 沉淀法

沉淀法是合成 $\text{YAG}_2\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的一种液相方法,包含 Y、Al、Ce 离子的可溶性盐溶液,当加入沉淀剂后,于一定温度下使溶液发生水解,形成不溶性的氢氧化物从溶液中析出,将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,经干燥、高温灼烧得到所需的荧光粉。沉淀法可分为共沉淀法和均匀沉淀法两种。

(1) 共沉淀法

共沉淀法是在混合的金属盐溶液(含有两种或两种以上金属离子)中加入适当的沉淀剂(OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等),在一定的温度等条件下使 Y^{3+} 和 Al^{3+} 完全沉淀并混合均匀的方法,然后加热分解得到复合金属氧化物粉末,可以通过对溶液中金属离子浓度的控制来达到最终产物的金属离子比。

C. C. Chiand 等以 NH_4HCO_3 为沉淀剂,分别采用正滴和反滴两种沉淀方法制备 YAG_2Ce 荧光粉。Y. T. Nien 等用共沉淀法制备出 YAG_2Ce 荧光粉,并用六甲基二硅胺烷(hexamethyldisilazane, HMDS)进行处理,发现其发光强度比没有加 HMDS 的共沉淀法制备出的荧光粉发光强度要高。他们还将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按化学计量比混合,以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 为沉淀剂,在搅拌条件下充分反应后洗涤、过滤,90 ℃烘箱内干燥。用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 对颗粒表面处理来去除多余的 OH^- ,然后置于密闭容器中于 150 ℃下加热 1 h 以除去过量的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。结果表明,经 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 处理后的粉体在 900 ℃下煅烧便可得到纳米尺寸的单相 YAG_2Ce 晶粒,其发光性能优于未经 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 处理的 YAG_2Ce 晶粒。C. Russell 等用 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水沉淀硝酸铈溶液,得到的沉淀物为 $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。王宏志等为获得组分更加均匀的粉体,以

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, 采用共滴(指将母盐溶液和沉淀剂共同滴加到一定 pH 值的溶液中)的方式制备了具有包裹型结构的前驱体, 经 900°C 煅烧得到分散性较好的纯 YAG 相。徐国栋等报道, 当氨水作为沉淀剂时, Y^{3+} 通常以 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的形式沉淀, 根据金属盐种类的不同, X 分别为 NO_3^- 或 Cl^- 。王介强等用氨水共沉淀硝酸铝和硝酸钇溶液, 沉淀物的组成为 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0.3[\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 。该沉淀物在 1000°C 煅烧后, 由中间相 YAP 转变为 YAG。李江等用碳酸氢铵作为沉淀剂, 采用反滴的方式制备出了单分散、无团聚、颗粒呈球形的 YAG 纳米粉体, 平均粒径为 40 nm 。

共沉淀法所用原料均为无机物, 成本低, 可在分子水平上进行物质控制, 操作简单方便、省时、易于控制且合成温度低。控制好反应物的浓度、反应温度、反应溶液的 pH 值、水解速率、沉淀剂滴加的方式、反应时间、干燥方式等因素, 可以制备化学组成均一、粒度适当的荧光粉, 但以控制粉体形貌。

(2) 均匀沉淀法

均匀沉淀法是不外加沉淀剂而使沉淀剂在溶液内部生成的方法。在金属盐溶液和沉淀剂溶液混合时, 很容易使局部有较高浓度的沉淀剂, 且生成的沉淀也易混进杂质成分。均匀沉淀法则可避免这些缺点, 它是使溶液内慢慢生成沉淀剂, 这样就不会产生局部的不均匀。缺点是合成时间长, 消耗能量大, 不适合工业上的生产。

I. Matsubara 等采用硫酸铝和硫酸钇为原料, 用均匀沉淀法在尿素溶液中制备了 YAG 粉体, 煅烧温度为 1300°C 。石士考等用过量尿素作为均匀沉淀剂, 用均匀沉淀法合成了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}; \text{Tb}$ 。Y. Wang 等用过量尿素作为均匀沉淀剂, 用均匀沉淀法合成了 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 和 $\text{YAG}:\text{Ce}, \text{Tb}$ 。按一定化学计量准确称取 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 置于同一反应器中, 加入过量尿素, 在恒温磁力搅拌器上加热至 82°C 左右使溶液保持恒温, 当溶液 pH 值接近 5.5 时, 加入适量 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 此时溶液 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 的氢氧化物沉淀迅速析出, 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 一起生成同质共沉淀。沉淀经离心、洗涤、过滤、烘干后成为 YAG 前驱粉末。将 YAG 前驱粉末在一定温度下灼烧, 反应 1 h, 冷却后即产品。该方法制备工艺流程过长, 所得荧光粉体的粒度分布范围宽, 从而影响了荧光粉的发光效率。

5) 喷雾热解法

喷雾热解法是近年来新兴的合成 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉的一种方法。此法先以水、乙醇或其他溶剂将原料配成溶液, 再通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中, 将前驱体溶液雾流干燥, 使溶剂迅速挥发, 反应物发生热分解或燃烧等化学反应, 生成与初始物完全不同的具有全新化学组成的超微粒产物。但是, 对于喷雾热解法在荧光粉体制备中的应用的相关报道较少。最近, 研究人员使用喷雾热解法制备 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 和 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 细颗粒。主要研究了球形荧光粉细颗粒的超声喷雾热解法制备过程, 并对制备粉体与商用粉体的发光性能作了对比研究。国内外已有研究者用此法合成 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉。

Y. C. Kang 等利用喷雾热解法合成了 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉, 获得的产品确实为球形态, 平均粒径在微米级, 而且在 1300°C 下烧结时也没有结块现象。他们还研究了粒子的平均大小、表面形态、Ce 的掺入浓度和烧结温度对荧光粉的发光性能的影响。这种方法制备的发光材料一般具有均匀的球形形貌, 粒子的粒度分布窄, 这不仅有利于提高材料的发光强度, 还可以改善发光粉的涂敷性能并提高发光显示的分辨率。同时他们发现可以通过改变前驱体溶液的浓度来控制颗粒尺寸。F. X. Qi 等合成的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 中, 研究了载气流速和前驱体溶液对前驱体产量的影响。其制备的荧光粉呈现实心球体、粒度在微米级、发光强度高、形貌好、粒径分布窄。A. Purwanto 采

用火焰助燃喷雾热解法制备出的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉形貌为球形且不团聚,其发光性能与固相反应制备的荧光粉相当。同时还研究了荧光粉的发光强度与结晶度的关系,进一步验证了喷雾热解的一个液滴一个颗粒(ODOP)的颗粒形成机理。

喷雾热解法制备的发光材料一般具有均匀的球形形貌,粒子的粒度分布窄,这不仅有利于提高材料的发光强度,还可以改善荧光粉的涂敷性能,并提高发光显示的分辨率,同时也可以通过改变前驱体溶液的浓度来控制颗粒尺寸。但该方法存在的缺点是能耗高,生成的超细粒子中有许多是空心的,导致产物颗粒强度低,而且组分不均匀。

6) 燃烧合成法

燃烧法是指通过前驱体材料的燃烧而获得材料的方法。其具体工艺是将相应金属硝酸盐和尿素的混合物放入一定温度的环境下,或者利用有机燃料和氧化剂如金属盐溶液之间的放热反应使之发生燃烧反应,合成氧化物或其他发光材料。燃烧法产生了大量的气体,使产物变得疏松多孔,呈泡沫状,并且非常容易研成粉末,但活性炭的不充分燃烧而产生的 CO 气体将导致 Ce^{3+} 的发射光谱红移。

最近台湾的 Y. P. Fu 用微波引燃的方法(microwave-induced combustion)合成出了物理性质和发光性能均有较大改善的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉。与高温固相法相比,用微波引燃的燃烧法制得的粉体形成 YAG 晶相的温度有了大幅度下降,达到 1150°C 。M. B. Kakade 等分别采用尿素和碳酸脲作燃料,通过与金属硝酸盐的燃烧反应合成了 YAG 粉体。D. Haranath 等把钇、铝和铈的硝酸盐溶解于乙醇和水的混合溶液(2:1),再加入尿素,加热浓缩,然后加热到 600°C 发生燃烧,制备出了晶相较好、发光强度较高的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉。Y. X. Pan 等研究发现,荧光粉的发光强度与使用尿素的量有关,如果尿素的使用量不够, Ce 离子就不能被充分地还原为正三价,然而当加入尿素的量较多时,发光强度也会降低,最佳的尿素加入量是 Y^{3+} 的 2.5 倍。D. Haranath 将按化学计量比的硝酸盐溶解在乙醇/水溶液中并加热浓缩,再加入尿素、液氨后,将其转入 600°C 预热的反应炉中反应 2~5 min,即可获得分散性好、非团聚的优质荧光粉。Z. P. Yang 将化学计量的硝酸盐溶液溶解在坩埚内并在 500°C 下燃烧至产品呈不透明的泡沫状物体后,再在 1000°C 下烧结以提高其发光性能。N. J. Hess 研究了以金属硝酸盐和糖胶为原料合成 YAG 的燃烧反应过程。结果表明,燃料比例对相形成过程有很大的影响。在金属硝酸盐和燃料比值为化学计量和富燃料的条件下,合成的粉体中含有少量的 YAP 相,而贫燃料的条件有利于单相 YAG 的形成。

燃烧合成法的优点包括:反应时间短、合成温度低,制得的产物相对发光亮度高,粒径小、分布均匀,纯度高,粉体结晶性好,材料损耗少、节省能源及节约成本等,而且反应产生的气体提供了还原气氛,能够防止低价金属离子被氧化,省去了额外的还原阶段。但存在反应过程剧烈而难以控制、不易工业化大规模生产等缺点。

尽管不同的制备方法各自都有不同的特点,但是发光材料的制备属于高纯物制备的范畴,它们的共同特点是对原料纯度的要求很高。因为含量极低的杂质严重损害发光性能,所以整个制备过程对器皿的清洁程度、溶剂的纯度和操作环境都有较高的要求。此外,荧光粉的制备方法还有微波法、高网络凝胶法、LHPG(激光加热基底生长)等新方法。

铈掺杂钇铝石榴石除了制备方法对发光性能有很大的影响外,还有很多因素影响发光材料的性能,比如原料配比、纯度、 Ce 掺杂浓度、烧结温度及酸碱处理等,因此需要对白光 LED 用发光材料进行深入研究。

6.3.2 白光 LED 用发光材料的深入研究与新体系探索

1996 年,日本日亚公司推出的白光 LED 使照明技术的发展开始了一个新的进程。白光 LED 权衡了技术、工艺、生产成本和照明质量等多种因素,被认为是一种综合性能适中、短期内有望实现产业化的固体光源。光转换材料的研究也是当今发光材料研究领域中的前沿课题。

1. 白光 LED 用发光材料的深入研究

白光 LED 用发光材料的制备当中存在一系列的化学问题,无论从提高质量和改进工艺方面,还是从探索新体系材料方面,化学问题都十分重要。

作为一种发光材料,荧光粉的发光性能与晶体结构、电子结构及相应的晶体场理论和能带理论有着微妙的关系,特别是荧光发光不可缺少的激活剂离子与其周围的晶体场环境、电子环境和晶格环境有着微妙的作用,导致了或好或坏的荧光发光性能。白光 LED 用荧光粉作为一种高技术新型发光材料,对其所用的原料有极其严格的要求,外来的无益杂质的引入往往在微观尺度起着微扰作用,使得材料的荧光性能下降或劣化,因此选择合适的原材料是头等重要的问题。例如作为固相法合成 YAG 荧光粉的主要原料的氧化铝,其物理性能不仅直接影响荧光粉的颗粒和形貌,而且还对荧光粉的光学性能、稳定性和光衰等特性影响很大。除了要求其纯度外,还要求其具有结晶良好、颗粒较小且分布均匀、颗粒形貌较好、比表面积小等特点。因此选择纯度高、粒径均匀、形貌好的氧化铝,对制备性能优良的 YAG 荧光粉具有重要的意义。

同时原料的配比组成的均匀性和活性对荧光粉的性能也有重要的影响。荧光粉的发光效率主要取决于基质,一般根据基质的组成确定所需原料的配比和类型,但原料及前驱物的反应活性也决定着最终荧光粉的质量。某些原料在高温下挥发、在空气中吸潮等因素往往不能按照实际的化学理论计量比来配料,一般根据工艺的实际情况和原料的类型,对某些原料适当地过量才能保证得到纯相的荧光粉。在荧光粉的合成当中,各组分分配比原料的充分混合也是烧结工艺前的一个重要条件。在固定了原料和配比的条件下,为了促进高温固相反应,加快其反应速率,降低反应温度,在荧光粉的合成中都要添加少量熔点较低、对产物发光性能没有影响的碱金属或碱土金属卤化物、硼酸等作为助熔剂。由于助熔剂本身具有较低的熔点,在高温下熔融后又可以提供一半流动态的环境,有利于反应物离子间的扩散及产物的结晶。

除了原料的纯度及原料配比组成的均匀性和活性对荧光粉的性能有影响外,烧结工艺及后处理也是影响荧光粉性能的主要因素。烧结工艺对荧光粉的影响最重要。在合成反应过程中,反应温度和合成温度共同决定了产物的粒径和晶型。荧光粉的后处理包括选粉、破碎、分级、洗粉、筛选等工艺。为了保证合成荧光粉的质量,除去合成过程中的杂质、过量的成分,特别是要保持合适的荧光粉粒度,往往要洗粉和分级,这些处理工艺对荧光粉的粒度和晶型有破坏。当荧光粉经破碎分级达到一定细小粒度后,其荧光强度往往会下降。因此在荧光粉合成中,通过精细地控制合成条件,尽量减少后处理环节,获得粒度细小且结晶完好的荧光体意义重大。

2. 白光 LED 新体系探索

由于被广泛用于制作白光 LED 中的荧光体 YAG:Ce 体系石榴石黄色发光材料在其发射光谱中红成分相对少,难以制作高显色指数、低色温高水平白光 LED,因此,人们在 YAG:Ce 中加入 (Ca,Sr)S:Eu²⁺ 红色荧光体可以实现高显色性、低色温白光 LED,但是,由于这类碱土硫化物的物理化学性能很不稳定,在空气中易潮解,若制作白光 LED 工艺不当,将产生诸多严重问题。此外,目前只有一种 YAG:Ce 黄色荧光体供使用,也不能满足需求。近几年来,一些为白光 LED 需求的新的硅酸盐体系及含氮体系发光材料被陆续地研发出来。硅酸盐体系主要包括以二价钕

激活的焦硅酸盐、含镁的正硅酸盐及碱土正硅酸盐为主的发光材料;含氮体系包括以 Si_3N_4 为基本单元,它可以与 $\text{M}'_3\text{N}$ 、 M_3N_2 、 ReN 和 AlN 反应,生成一系列的纯氮化物基质发光材料,如: $\text{M}'\text{Si}_2\text{N}_3$ 、 MSiN_2 、 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 MSi_2N_5 、 ReSi_3N_6 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{ReN}$)、 $\text{Re}_2\text{Si}_3\text{N}_6$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{ReN}$)、 $\text{Re}_3\text{Si}_3\text{N}_7$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{ReN}$)、 $\text{Y}_6\text{Si}_3\text{N}_{12}$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 6\text{YN}$)、 CaAlSiN_3 等;以 SiO_2 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 Si_3N_4 为基本反应单元,它可以与 $\text{M}'_2\text{O}$ ($\text{M}'=\text{碱金属}$)、 MO ($\text{M}=\text{碱土金属及 Zn 等}$)、 Re_2O_3 ($\text{Re}=\text{稀土}$)、 Al_2O_3 等氧化物反应,也可以与 $\text{M}'_3\text{N}$ 、 M_3N_2 、 ReN 和 AlN (含 BN) 等氮化物反应,生成一系列的硅氮氧化物基质发光材料,如: $\text{MSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{MO}$)、 $\text{M}_3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{MO}$)、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)、 $\text{M}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{MO}$)、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)、 ReSiO_2N ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ReN}$) 等;除此之外,还包括 sialon 基质发光材料,由于发光性能更好,颗粒形貌更佳,对发光性能的研究则主要集中于 α -sialon、 β -sialon 基质发光材料也有不少研究。下面几节将详细介绍硅酸盐体系、含氮体系及 sialon 基质发光材料。

6.3.3 硅酸盐发光材料

以硅酸盐为基质的发光材料由于具有良好的化学稳定性和热稳定性,已经成为一类应用广泛的重要的光致发光材料和阴极射线发光材料。同时硅酸盐发光材料具有较宽的激发光谱,可以被紫外线、近紫外线、蓝光激发而发出各种颜色的光,成为白光 LED 荧光粉的重要组成部分,其中以二价镨激活的焦硅酸盐、含镁正硅酸盐及碱土正硅酸盐为主要的发光材料。本节重点讨论这两个体系的硅酸盐发光材料及硅酸盐基质白光 LED 用发光材料的进展。

1. 硅酸盐发光材料简介

硅酸盐体系发光材料主要包括碱土正硅酸盐、含镁正硅酸盐及焦硅酸盐等。图 6-4 为硅酸盐体系发光材料的相图。

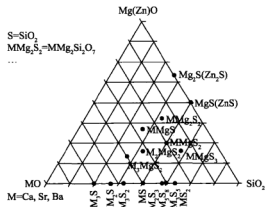


图 6-4 主要硅酸盐体系发光材料的相图

碱土二元正硅酸盐体系可以写为 M_2SiO_4 ($\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$), 图 6-5 为 $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 中不同碱土金属离子的含量对发光体发射峰位置的影响。由图 6-5 中可知, M 为单一碱土金属 Ca, Sr, Ba 时, 对应正硅酸盐的发射峰值分别是 515 nm、575 nm 和 505 nm, 按 Ca, Sr, Ba 顺序, 发射峰值呈先红移后蓝移趋势。 M 为两种碱土金属混合时, 发射峰值也呈现一定规律性。当 M 为 Ca, Sr 时, 随 Sr 含量的增加, 发射峰由 515 nm 逐渐红移至 595 nm (此时达最大值), 之后再增加 Sr 的含量, 发射峰蓝移; 当 M 为 Ca, Ba 时, 峰值的规律性较差, 部分 Ca/Ba 组成比对应发光体的发射

峰值的数据有待于进一步研究。

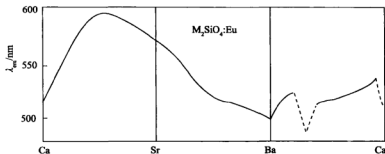


图 6-5 $M_2SiO_4:Eu$ 中不同碱土金属离子的含量与发光体发射峰之间的位置关系 ($M=Ca, Sr, Ba$)

三元硅酸盐体系可统一写成 $MO-MgO-SiO_2$ ($M=Ca, Sr, Ba$), 随着 Ca, Sr, Ba 半径的增大, 体系形成的三元化合物出现不规则变化。作为发光材料的三元硅酸盐体系主要集中在焦硅酸盐和含镁正硅酸盐。焦硅酸盐属于黄长石类, 分子式可统一写成 $MO_2(Mg, Zn)Si_2O_7$ ($M=Ca, Sr, Ba$), 其作为白光 LED 发光材料的研究较多。

掺杂稀土离子的荧光材料发光的原因主要是由于化合物中稀土离子的存在。稀土离子的发光来源于 $4f^7(6P_1) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 同一组态内的禁戒跃迁 ($f \rightarrow f$ 跃迁)、 $4f^65d$ 组态到基态 $4f^7(^8S_{7/2})$ 之间的跃迁 ($5d \rightarrow 4f$ 跃迁) 以及电荷迁移 (CTS) 跃迁, 即电子从配体 (氧和卤素等) 充满的分子轨道迁移到稀土离子内部部分填充的 $4f$ 壳层时, 在光谱中产生较宽的电荷迁移。

硅酸盐发光材料的制备方法与其他荧光材料制备方法大体一样, 如固相合成法、溶胶-凝胶法、燃烧法等。具体的制备工艺及优缺点在前面 $YAG:Ce$ 制备方法中已经详细介绍, 此处就不重复介绍。但实际应用中多采用的是固相法, 主要的制备步骤为混合原材料、灼烧, 之后对灼烧的材料进行各种工艺处理, 包括磨碎、分级和干燥等。

硅酸盐发光材料一般具有较好的分散性及结晶性, 具有激发波长较宽、发光颜色极为丰富、物理化学性能稳定及光转化效率高、结晶透光性好等应用特性。

2. 硅酸盐基质白光 LED 用发光材料的进展

硅酸盐基质发光材料是一类全新的材料, 是最有可能超越 YAG 的新发光材料的体系, 这已经引起国内外的广泛关注。其主要包括二元硅酸盐体系、三元硅酸盐体系及其他硅酸盐体系。

1) 二元硅酸盐体系发光材料

从图 6-4 相图可知, 二元硅酸盐化合物主要有 M_3SiO_5 、 M_2SiO_4 、 $M_3Si_2O_7$ 、 $MSiO_3$ 、 $M_2Si_3O_8$ 、 $M_5Si_8O_{21}$ 、 $M_3Si_5O_{13}$ 和 MSi_2O_5 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$) 等。偏硅酸盐 $MSiO_3:Eu^{2+}$ 虽然具有较宽的激发带, 但其温度特性不佳, 发光猝灭温度较低, 因而它们不适合作为 pcW-LED 发光材料, 因此, 碱土金属正硅酸盐基质最先被关注, 并取得了很大进展。

碱土金属离子与 Eu^{2+} 的离子半径相似, 如 $[Eu^{2+}] = 0.112 \text{ nm}$ 、 $[Ca^{2+}] = 0.099 \text{ nm}$ 、 $[Sr^{2+}] = 0.112 \text{ nm}$ 、 $[Ba^{2+}] = 0.134 \text{ nm}$, 从而使 Eu^{2+} 在碱土硅酸盐基质中更加稳定, 也更容易进入晶格格位。Thomas L. Barry 仔细研究了 Eu^{2+} 激活的碱土金属正硅酸盐组成和发射光谱的关系, 并得出如下研究成果。 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 和 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 体系中, $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 的化学稳定性不如 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$, 水洗过程能导致 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 基本不发光, 而 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 的发光基本不受水洗的影响。 $Sr_xBa_{2-x}SiO_4:Eu^{2+}$ 的发光光谱峰值可在 $505 \sim 575 \text{ nm}$ 之间连续变化, 其激发光谱是宽带, $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 和 $Ca_2SiO_4:Eu^{2+}$ 体系中, $\beta-Ca_2SiO_4$ 和 Sr_2SiO_4 在 1200°C 能形成无

限固溶体,其发光光谱峰值可在 510~598 nm 变化,发射光谱比 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系更宽,光谱的对称性也更差,其发光效率比不上 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系; $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系中, Eu^{2+} 在该基质中的发光效率也很低,其发光光谱峰值可在 508~546 nm 变化,值得注意的是在组成为 30% $\text{Ca}_2\text{SiO}_4-70\%$ Ba_2SiO_4 附近,发光光谱峰值有一个急剧减少,它对应的中间相为 $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ 。

Eu^{2+} 的吸收光谱和发射光谱通常是宽带,这是由 $4f^65d$ 的激发态到基态 $^8\text{S}_{7/2}(4f^7)$ 的跃迁。其发射可由紫外线变化到红色光,这主要取决于基质晶格,如共价键、阳离子尺寸及晶体场强度等。S. H. M. Poort 等研究了 Eu^{2+} 在 Ba_2SiO_4 、 $\text{Sr}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4$ 的发光性能。详细数据见表 6-3。 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱为宽带,在 4.2 K 时,发光光谱峰值为 505 nm,室温为 500 K。但其发光光谱不对称,可以分解为两个高峰(4.2 K),峰值分别为 $19\,800\text{ cm}^{-1}$ 和 $19\,200\text{ cm}^{-1}$,其强度基本相等。与 4.2 K 时的发光强度相比,发光强度下降一半的温度为 430 K,而在 550 K 时,其发光亮度下降 90%。其发光光谱与激发波长无关。 $\text{Sr}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}^{2+}$ 的发光光谱(4.2 K)与激发波长紧密相关。其发光光谱有两个发射带,用较短的波长激发时,发光光谱峰值位于 493 nm;而用较长的波长激发时,发光光谱峰值位于 570 nm。 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中 Sr 含量增加,使发射光谱波长红移(从 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的 500 nm 红移到 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的 570 nm),而且发光带的宽度也增加。因此 Eu^{2+} 激活的硅酸盐发光材料具有很宽的激发光谱,在紫外区至蓝区有很强的激发性能,其发射光谱峰值也可以在很大范围内调节。它们应用于蓝光 LED 芯片已经实现白光的输出,性能已经达到实用水平。

表 6-3 Eu^{2+} 在 Ba_2SiO_4 、 $\text{Sr}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4$ 的发光性能

组成	发射峰波长(4.2 K)/nm	$T_{1/2}/\text{K}$	T_q/K	斯托克斯位移/ cm^{-1}
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	505	430	>550	5 000
	520	430	>550	5 500
$\text{Sr}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	495	520	>550	5 500
	570	420	>550	6 000

J. K. Park 等研究发现, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 与 400 nm GaN 的芯片封装后呈现白色发光,其发光效率比 460 nm 的 InGaN 芯片和商业 YAG:Ce 封装后的白光 LED 更高。他们采用的合成方法是柠檬酸和乙二醇的高分子配合法。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 TEOS 溶于水,然后加入柠檬酸和乙二醇的混合溶液,加热到 120℃ 变成透明溶胶,再加热到 200℃ 开始缩聚反应,得到黏性聚合物,于 350℃ 再次热处理,得到多孔泡沫,研磨后于 1 350℃ 灼烧 3 h,气氛 80% N_2 /20% H_2 ,产物为单一的 $\alpha'-\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 。所得到的 $\text{Sr}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x$ 的发射光谱为宽发射带,最佳 Eu^{2+} 离子浓度为 0.03 mol,发射光谱峰值为 531 nm,并随 Eu^{2+} 离子浓度增加而红移,例如 $[\text{Eu}^{2+}]=0.005\text{ mol}$, $\lambda_{\text{em}}=531\text{ nm}$, $[\text{Eu}^{2+}]=0.05\text{ mol}$, $\lambda_{\text{em}}=536\text{ nm}$, $[\text{Eu}^{2+}]=0.1\text{ mol}$, $\lambda_{\text{em}}=543\text{ nm}$ 。根据文献,随着 Eu^{2+} 离子浓度的增加, Eu^{2+} 离子之间的距离缩短, Eu^{2+} 离子之间的能量传递概率增大。 Eu^{2+} 离子之间的非辐射能量传递方式有交换作用、辐射再吸收或多极-多极作用。对 Eu^{2+} 来说, $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 跃迁是允许跃迁,而交换作用仅对禁带跃迁起作用,临界距离大约为 5 Å。这说明交换作用对 Eu^{2+} 离子之间的能量传递不起作用。说明该体系中, Eu^{2+} 离子之间的能量传递方式只可能是电子多极作用。也就是说, Eu^{2+} 位于 5d 较高能级的概率会随着 Eu^{2+} 离子浓度增加而增加,从而使发射光谱随 Eu^{2+} 离子浓度增加而红移。

采用其他方法也可以提高 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的激发性能,使其能应用于蓝光 LED 芯片。J. K. Park 等采用固相反应法合成了 Ba 和 Mg 共掺杂的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 。随着 Eu^{2+} 含量的增加, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射波长峰值由 520 nm 移向长波,这可能是由于晶体场变化引起的。尽管 Eu^{2+} 的 4f 电子由于有外层保护,对晶格环境不敏感,但 5d 组态能被晶体场劈裂。另外,共掺杂的碱土金属离子半径增大,会使发射波长蓝移(图 6-6),添加适量的 Ba、Mg 能增加 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 在 450~470 nm 波长的激发效率,从而增加发光效率。在 Eu^{2+} 含量为 0.05 mol 时,在 460 nm 蓝光激发下,通过计算发射光谱积分强度,其发射效率达到商业 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 的 95%。Ba 和 Mg 共掺杂的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的斯托克斯位移为 3404 cm^{-1} , Ba 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的斯托克斯位移为 3984 cm^{-1} ,而纯 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的斯托克斯位移为 5639 cm^{-1} ,这可能是导致发光效率提高的原因。

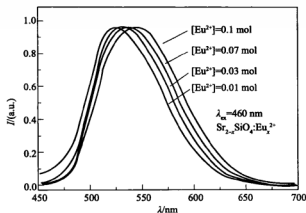


图 6-6 波长 460 nm 激发 $\text{Sr}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 所得的发射光谱

J. K. Park 等采用组合化学法对硅酸盐基质 LED 发光材料进行了研究,发现了数种在 450~470 nm 蓝光激发下有较高发光效率的材料,可应用于白光 LED 照明。研究表明, $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$ 中,富 Sr 相的发光效率更高些(405 nm 激发),而且与纯 Sr_2SiO_4 相比,共掺杂其他碱土金属激发效率就急剧下降,对 450~470 nm 蓝光吸收很差。适量共掺杂其他碱土金属离子能使 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$ 对 450~470 nm 蓝光吸收很强,从而提高 450~470 nm 蓝光激发下的发光效率。

J. S. Kim 等研究了 $\text{M}_2\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 发射光谱的温度依赖特性。随着温度升高, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的两个发射带表现出正常的发射峰红移、发射光谱变化及发光强度下降;而 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 则表现出反常的发射峰蓝移。前期研究工作表明, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的结构相同,晶格常数按 Ca、Sr、Ba 的顺序增大, EPR 研究表明,基质晶格中存在 Eu^{2+} 两个离子格位,其最强的激发峰位于 370 nm。图 6-7 给出了 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱。在 $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中, Eu^{2+} 由于存在两种格位,因而有 $\text{Eu}(\text{I})$ 和 $\text{Eu}(\text{II})$ 两个发光带。在 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中, $\text{Eu}(\text{I})$ 发光带位于短波区(蓝区), $\text{Eu}(\text{II})$ 发光带位于长波区(绿区);而对于 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 来说,这两个发光峰在 500 nm 左右重叠。从 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 到 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发射带蓝移,而从 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 到 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发射带红移,可用晶体场和共价键来解释。

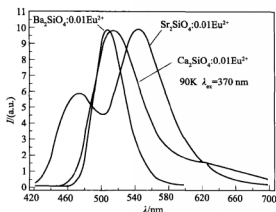


图 6-7 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱

J. S. Yoo 等在 2003 年曾报道了一种在 400 nm 波长激发下的高效蓝色硅酸盐发光材料,其激发波长还不够长,随后,他们又研究了硅酸盐基质中碱土金属离子的变化对激发光谱和发射光谱的影响。研究发现在 380~465 nm 波长, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种优秀的白光 LED 发光材料。特别是 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, 用 465 nm 波长蓝光激发,其黄色发光效率可与 YAG:Ce 相媲美,通过改变基质中 Sr/Ba 比例,调整激发光谱峰值波长。另外,还发现 $(\text{Sr}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 在 405 nm 激发下,具有很高的蓝色发光效率。

H. S. Kang 等采用喷雾热解法合成 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料。研究发现添加 5% 的 NH_4Cl , 会使 $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.012}$ 在长波 (410 nm) 紫外光激发下的发光亮度提高 50% 以上。 NH_4Cl 的加入,通过降低热处理温度影响颗粒形貌,使 $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.012}$ 的粒径增大,平均粒径不大于 5 μm ,还促进了 $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.012}$ 的晶化,同时使 $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.012}$ 的最佳晶化温度降低。加入 5% 的 NH_4Cl , 最佳晶化温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 。图 6-8 给出了 $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:0.012\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒相对于 NH_4Cl 含量的激发光谱和发射光谱。在 410 nm 激发下,发射光谱范围为 460~560 nm,峰值 508 nm,激发光谱范围为 220~430 nm。

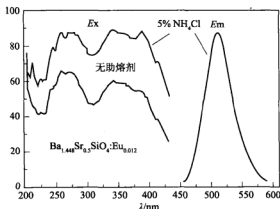


图 6-8 $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:0.012\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒相对于 NH_4Cl 含量的激发光谱和发射光谱

另一种受重视的基质是 M_3SiO_5 , Ba_3SiO_5 和 Sr_3SiO_5 的结构为四方相, M 离子存在两种格位且数量相等。由于 Eu^{2+} 在 Ba_3SiO_5 晶格中占据两个不同的格位, $\text{Ba}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料有两个发射带, 分别位于 504 nm 和 566 nm, 且 566 nm 的发射峰强得多。与 $\text{Ba}_3\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 相反, 随着 Eu^{2+} 离子浓度增加, $\text{Ba}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 呈现不同的发光特性, $\text{Ba}_3\text{SiO}_5:0.01\text{Eu}^{2+}$ 为一个主峰位于 568 nm 的宽峰; 随着 Eu^{2+} 离子浓度增加, $\text{Ba}_3\text{SiO}_5:0.15\text{Eu}^{2+}$ 的发射带劈裂为主峰为 504 nm 及次峰为 568 nm 的两个峰。 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 是一种在 450~470 nm 波长范围内能被激发的黄色发光材料, 其激发光谱比 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 更宽, 激发效率更高。当 Eu^{2+} 离子浓度不高于 0.15 mol 时, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱为宽带, 峰值为 570 nm。 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.07}$ 在 460 nm 的激发效率达到 365 nm 激发效率的 93%。 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的量子效率可达 82%, 比 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 70% 高。同样, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱峰值还随 SiO_2 含量的增加而红移。当 Sr/Si 比从 3/0.8 依次改变为 3/0.9、3/1.0、3/1.1 时, 发射光谱峰值从 559 nm 逐渐红移到 564 nm、568 nm、570 nm, Stokes 位移和 CFS 均增大。采取在 Sr_3SiO_5 中添加 Ba^{2+} 的方法, 可使 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 在 450~470 nm 蓝光激发下的发射光谱红移, 随 Ba^{2+} 含量从 0 增加到 0.2 mol, 发射光谱峰值由 570 nm 红移到 585 nm (与 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 相反)。在 $\text{Sr}_{2.93-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_5:0.07\text{Eu}^{2+}$ 中, Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的离子半径不同, Ba^{2+} 含量增加时其晶格常数增大, Ba^{2+} 取代部分 Sr^{2+} 会导致 c 轴变长, Eu^{2+} 的 d 轨道的优先取向效应减少, 同时, Ba^{2+} 含量增加也会导致 Sr^{2+} 周围的八面体对称性降低, 因此, Eu^{2+} 的发射光谱红移。 Ba^{2+} 含量超过 0.5 mol 时, 会形成 BaSi_4O_9 杂相。 Eu^{2+} 在 Sr_3SiO_5 中的大致固熔限度因此能被确定。同时, Ba^{2+} 含量增加也会导致晶体对称性降低, 光谱测试表明, Ba^{2+} 含量超过 0.5 mol 后不会对发射光谱产生大的影响, 而发光强度则逐步下降。图 6-9 为不同 Ba^{2+} 含量的 $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.07}$ 的发射光谱。

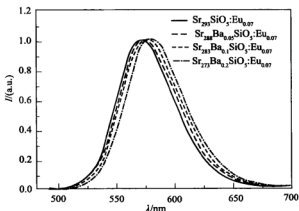


图 6-9 不同 Ba^{2+} 含量的 $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.07}$ 的发射光谱

$\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的另一个优势是在 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 组成中, 发光效率最高时, 其发射光谱峰值约为 530 nm, 位于绿区, 显色性能并不好 ($R_a: 70\sim76$)。而在 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 组成中, 发光效率最高时, 其发射光谱峰值约为 570 nm, 这对提高显色性尤其有好处。采取单一的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (缺少橙红色) 和 $(\text{BaSr})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (缺少绿色) 发光材料能得到高效的白光 LED, 但显色指数不高。采用黄色发光材料 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和橙黄色发光材料 $(\text{BaSr})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 双组分发光材料, 使光谱中的红色成分增强, 得到了显色指数大于 85 的白光 LED, 发光颜色为暖白

色,色温为 2 500~5 000 K(图 6-10)。而对比样品 InGaN 芯片与 YAG:Ce 封装后白光 LED 的色温为 6 500 K。

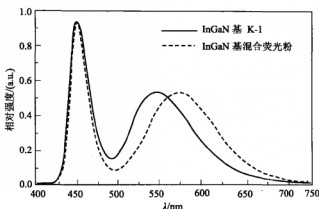


图 6-10 20 mA 驱动下,InGaN 基 K-1($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$)与 InGaN 基混合荧光粉($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 与 Ba^{2+} 掺杂 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$)白光 LED 的发射光谱

除了 Eu^{2+} 激活的碱土金属正硅酸盐外,李盼来等通过 B^{3+} 激活 Sr_2SiO_4 基质,获得用于白光 LED 的蓝色荧光粉,为白光 LED 的发展提供帮助。同时采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 发光材料。结果表明:在 365 nm 紫外光激发下,测得 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 材料的发射光谱为一个多峰宽谱,主峰分别为 486 nm、575 nm 和 665 nm[图 6-11(a)];监测 575 nm 的发射峰,所得材料的激发光谱为一个多峰宽谱,主峰分别为 331 nm、361 nm、371 nm、397 nm、435 nm、461 nm 和 478 nm[图 6-11(b)]。

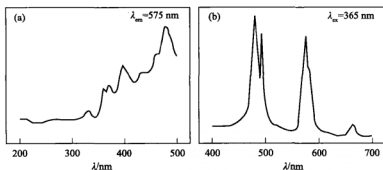
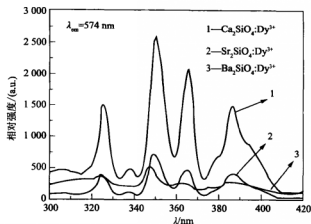


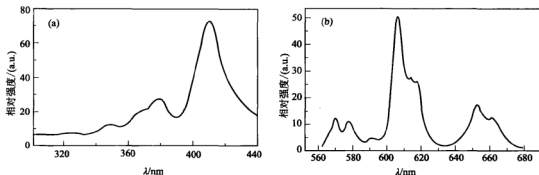
图 6-11 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 材料的激发光谱(a)及发射光谱(b)

周鑫荣等研究 $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)样品的结构和发光特性。结果表明: $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 在 325 nm、350 nm、365 nm 和 386 nm 附近有比较强烈的吸收峰,分别对应 Dy^{3+} 的 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{21/2}$ 的跃迁(图 6-12)。在 386 nm 光激发下,样品在 480 nm、492 nm 及 574 nm 处有较强的发射峰。

杨志平等用高温固相法合成了 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 红色荧光粉,并研究了粉体的发光性质。激发光谱表现从 350 nm 到 420 nm 的宽带[图 6-13(a)],可以被近紫外光辐射二极管(near-ultraviolet light-emitting diodes, UVLED)管芯产生的 350~410 nm 辐射有效激发。而发射光谱由位于

图 6-12 室温下 $M_2SiO_4:Dy^{3+}$ (Dy^{3+} 1%) 的激发光谱

红橙区的 3 个主要荧光发射峰组成[图 6-13(b)], 峰值分别位于 570 nm、606 nm 和 653 nm, 对应了 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 特征跃迁发射, 606 nm 的发射最强, 是一种适用于白光 LED 的红色荧光粉。

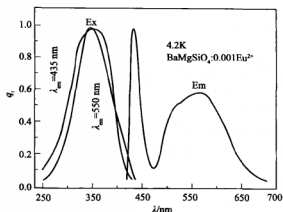
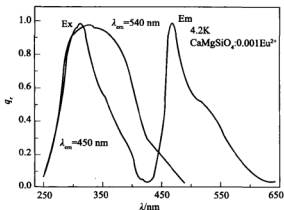
图 6-13 $Sr_2SiO_4:Sm^{3+}$ 红色荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b)

2) 三元硅酸盐体系发光材料

总体作为发光材料的三元硅酸盐体系的研究主要集中在焦硅酸盐和含镁正硅酸盐, 许多高效发光材料是 Eu^{2+} 激活的碱土金属三元硅酸盐体系化合物(图 6-4), Mg 较 Zn 更容易与碱土金属形成三元硅酸盐化合物。

$BaMgSiO_4:0.001Eu^{2+}$ 在 4.2 K 的发光光谱由位于 440 nm 的窄带和 560 nm 的宽带组成。在室温下, 位于 560 nm 的宽带减弱为 440 nm 发射带的尾峰。激发光谱和发射光谱如图 6-14 所示。 $CaMgSiO_4$ 属于一个橄榄石结构家族, 只有一个 6 氧配位的 Ca^{2+} 位置。 $CaMgSiO_4:0.001Eu^{2+}$ 在 4.2 K 的激发光谱和发射光谱如图 6-15 所示, 发光光谱峰值为 470 nm, 在 550 nm 处有一尾峰, 其发光强度随温度升高减弱不明显。其 550 nm 发射的激发光谱很宽, 是一种潜在的 WLED 用发光材料。

S. H. M. Poort 等研究表明, Eu^{2+} 在 $(Ca, Sr)_2MgSi_2O_7$, $BaMgSiO_4$, $CaMgSiO_4$ 等基质材料中存在碱土金属离子链, 由于 d 轨道的优先取向, 在该链中的 Eu^{2+} 呈现长波发射特性。因而


 图 6-14 $\text{BaMgSiO}_4:0.001\text{Eu}^{2+}$ 在 4.2 K 的激发光谱和发射光谱

 图 6-15 $\text{CaMgSiO}_4:0.001\text{Eu}^{2+}$ 在 4.2 K 的激发光谱和发射光谱

可以利用该特点将其应用于 pcW-LED。 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱峰值分别为 535 nm 和 470 nm。其激发光谱为一宽带,已经延伸到了蓝绿光区(≤ 480 nm)。而在 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 中,用部分 Sr 取代 Ca 时,晶格常数增加,在该链方向 d 轨道的优先取向效应削弱,使 Eu^{2+} 的发射蓝移。因而,它们可以作为 pcW-LED 用发光材料。

乔彬等研究了以碱土镁硅酸盐($\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{R} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)为基质,以一定量的 Eu、Mn 为激活剂的硅酸盐发光材料。由于晶体场环境不同,发光强度、发射峰产生相应变化。研究了以 $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 为基质的荧光粉中 Ba、Sr 相对量,以及 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度对发光性质的影响,并探讨了 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 在基质中所处的格位。结果表明,红光是由基质中处于九配位的 Eu^{2+} 将能量传递给八面体六配位的 Mn^{2+} ,而由 Mn^{2+} 所发射的。图 6-16(a)为不同 $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 基质试样的激发光谱。按照 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 的顺序,激发强度逐渐下降。图 6-16(b)为不同 $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 基质试样的发射光谱,从图中可知, $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 存在两个发射峰,430~500 nm 的为 Eu^{2+} 发射峰,630~700 nm 的为 Mn^{2+} 发射峰。 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 发射峰强度较大,且 Mn^{2+} 在红色光谱区的发射峰值稍强于 Eu^{2+} 的绿色发射峰,两峰叠加后的亮度及色度都较好。 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 发射峰强度较弱,尤其 Mn^{2+} 红色发射峰明显减弱。 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 中

只观察到了 Eu^{2+} 在绿色光谱区的发射峰,且发射强度相当弱。可见发射强度与激发强度的变化规律相一致。

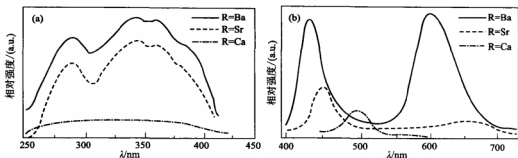


图 6-16 不同 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 基质试样的激发光谱(a)和发射光谱(b)

J. S. Kim 等研究了 $\text{X}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 荧光粉的发光性能及热学性能等。研究结果表明, $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 呈现三种发光颜色:442 nm 的蓝区、505 nm 的绿区、620 nm 的红区,其中,442 nm 和 505 nm 的发光源于 Eu^{2+} ,而 620 nm 的发光源于 Mn^{2+} ;三者的激发光谱峰均位于约 375 nm。图 6-17 为波长分别为 442 nm、505 nm、620 nm 时 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.075\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱及 375 nm 的发射光谱。同时研究还表明,采用 375 nm InGaN 紫外芯片与 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.02\text{Eu}^{2+}$ (蓝光和红光)和 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ (蓝光、黄光、红光)发光材料复合了白光 LED,该白光 LED 与蓝光芯片+YAG:Ce 白光 LED 比,其发光颜色的稳定性和重复性更高,显色性能更好。

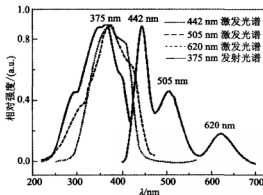


图 6-17 442 nm、505 nm、620 nm 时 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.075\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱及 375 nm 的发射光谱

$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 是一种性能良好的适于近紫外光激发的单一白光荧光粉材料。位于 470 nm、570 nm 处的发射带来自 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁,源于不同的格位,它们混合成白光。它们的寿命差别不大,说明蓝光中心向黄光中心的能量传递不发生或无效。这两个发射带所对应的激发光谱均分布在 250~450 nm 的紫外区。利用该荧光粉和具有 400 nm 近紫外光发射的 InGaN 管芯制成了白光 LED,正向驱动电流为 20 mA 时,色温为 5 664 K;色坐标为 $x=0.33$, $y=0.34$;显色指数为 85%;光强达 8 100 cd/m²。器件的色坐标和显色指数等参数随正向驱动电流的变化起伏变化很小,颜色稳定,这种白光荧光粉在新一代白色 LED 照明领域具有广阔应

用前景。研究表明,利用 UV 管芯和白光荧光粉可获得暖白色、高显色指数和高颜色稳定性的白光。

3) 其他硅酸盐基质发光材料

山田健一找到一种含有 Eu^{3+} 的 $\text{CaEu}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 红色发光材料。研究中发现一些以 La^{3+} 代替 $\text{CaEu}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 中的 Eu^{3+} 作为催化剂而得到的新的红色荧光粉 $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 能有很好的性能。而且在三基色白光 LED 中,用 $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 作为红色荧光粉将会比 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉有更高的转换效率,在理论计算上得到更高的平均显色指数 R_a ,因此 $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 红色荧光粉在三基色白光 LED 应用中有更大的应用优势。

H. He 等采用 Pechini 溶胶-凝胶法和固相反应法制备出 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 的荧光粉,并研究了产物的相结构及发光性能。图 6-18 为 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光粉的激发光谱和发射光谱, $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光粉的激发光谱为一宽带,光谱分布在 $390\sim 480\text{ nm}$,而发射光谱分布在 $500\sim 700\text{ nm}$ 黄橙色光谱区(图 6-19)。利用 Pechini 溶胶-凝胶法制备荧光粉的发光效率优于使用固相反应法所制备的荧光粉,并且研究了掺杂 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光粉在白光 LED 中的应用。

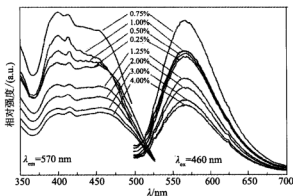


图 6-18 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光粉的激发光谱和发射光谱

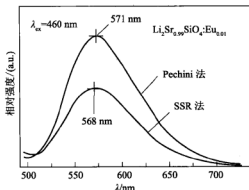


图 6-19 Pechini 溶胶-凝胶法和固相反应法制备 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.99}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 荧光粉的激发光谱

另外,除了正硅酸盐体系外,想从基质材料上进行一些改进,以提高发光性能的研究还在许多方面开展。J. Liu 等采用高温固相反应法合成了 $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.99}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}^{2+}$,其激发光谱是

220~470 nm 的宽带,这是 Eu^{2+} 的 5d 能级的晶体场劈裂所致。

M. P. Saradhi 等采用固相反应法和燃烧法合成了 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:0.005\text{Eu}^{2+}$, 在 400~470 nm 激发下呈现橙黄色发光,发射光谱峰值为 562 nm(图 6-20)。在 400 nm、420 nm、450 nm 激发下发光强度基本相同,而在 473 nm 激发下,发光强度则下降。 Eu^{2+} 最佳掺入量为 0.005 mol,临界能量传递距离为 3.4 nm。与 420 nm InGaN 芯片封装后,呈现白色发光,发光效率为 35 lm/W,比 450 nm InGaN 芯片+YAG:Ce 要强,具有很好的显色性能。

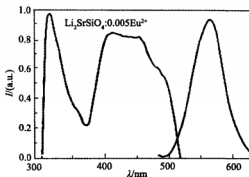


图 6-20 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:0.005\text{Eu}^{2+}$ 的光致发光光谱

另外,硅酸盐基质中掺入卤素元素,也可以用于白光 LED 的制备,如 $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4:\text{Eu}^{2+}$ 可以与 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}_2:\text{Eu}^{3+}$ 组合作为 LED 荧光粉,分别发出蓝光、绿光、红光, Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的发射为 $f \rightarrow f$ 跃迁,该白光发射体系不会出现由于 InGaN 工作电流改变白光发射不稳定的现象。J. Liu 等首次报道了 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能。常规的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 在 850 °C 合成,高温相 HTP- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 则在 1 020 °C 合成,两者结构相似,但其发光性能有很大不同。图 6-21 为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=370\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=505\text{ nm}$)、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$

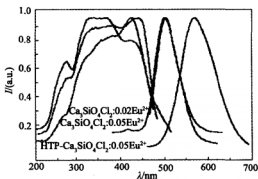


图 6-21 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=370\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=505\text{ nm}$)、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=448\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=506\text{ nm}$)和 HTP- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=426\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=572\text{ nm}$)的光致发光光谱

($\lambda_{\text{ex}}=448\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=506\text{ nm}$)和 HTP- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=426\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=572\text{ nm}$) 的光致发光光谱。常规的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱为 250~510 nm 的宽带,峰值位于 270 nm、330 nm、370 nm、440 nm;发射光谱峰位于 505 nm,FWHM 为 59 nm。在 370 nm 的激发下,其量子效率为 60%,最佳 $[\text{Eu}^{2+}]$ 为 0.02 mol。HTP- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱为

250~510 nm 的宽带,峰值位于 328 nm、374 nm、426 nm,其 426 nm 的激发峰明显要强一些;发射光谱峰值位于 572 nm,FWHM 为 93 nm,斯托克斯位移为 $2\,558\text{ cm}^{-1}$,说明其共价性更高。最佳 $[\text{Eu}^{2+}]$ 为 0.05 mol,随着 Eu^{2+} 浓度的提高发射光谱峰值红移。该材料在橙红区的显色性能比 YAG:Ce 要好,但蓝区的发光效率比不上 YAG:Ce 。

6.3.4 氮化物发光材料

氮化物材料化学和热稳定性高,且在可见光区范围内有较强的吸收光谱,表现出优异的光致发光性质,已发展成为很有前景的发光材料。它们是制备白光 LED 较适合的基质材料,吸引了越来越多的关注。

1. 氮化物简介

氮化物一般以 Me_xN_y (Me =金属元素)表示氮的化合物。氮化物陶瓷在某些方面弥补了氧化物陶瓷的弱点,因而成为备受关注的特殊陶瓷材料。氮化物种类繁多,但都不是天然矿物,而是人工合成材料。以共价键结合的高强度氮化物陶瓷材料作为工程陶瓷材料十分引人注目。氮化硅陶瓷晶体结构通常有 α 和 β 两种晶型,其中 α 为颗粒状晶体, β 为针状或长柱状晶体。高温烧结后 α 相通常向 β 相转变, β 相是热力学稳定相,存在液相时, α 相通过固溶-析出过程可转变为 β 相,从而制备出高性能的氮化硅陶瓷。1999 年,德国研究者 Zerr 等首次发现氮化硅的第三种晶型—— c - Si_3N_4 ,它具有立方尖晶石结构,理论上计算,此相的硬度比另外两相(α 相和 β 相)要高出许多。由于氮化硅是强共价键化合物,其自扩散系数很小,难以纯固相烧结,因此要使烧结氮化硅具有实际的工业意义,必须加入合适的添加剂(如 MgO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 、 La_2O_3 等)使之发生液相烧结。氮化硅陶瓷的电学、热学和机械性能十分优良。它具有坚硬、耐热、耐磨、耐腐蚀的优点,又具备了抗热震性好、耐高温蠕变、自润滑性好、化学稳定性高等特性,广泛应用于化工、环保、生物等行业。

20 世纪 70 年代初,日本的 Oyama 等和英国的 Jack 等最初报道了在 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 体系中, z 个 $\text{Al}-\text{O}$ 键同时代替 z 个 $\text{Si}-\text{N}$ 键,这样既保证价态平衡又没有任何外在缺陷形成。这样的固溶体通常被认为是 β -sialon,它的结构是以 β - Si_3N_4 为基础的,其通式为: $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, z 值对应于 $\text{Al}-\text{O}$ 键溶入 Si_3N_4 结构中的量,一般 $0 \leq z \leq 4.2$ 。以 $\text{Al}-\text{O}$ 键取代氮化硅中的部分 $\text{Si}-\text{N}$ 键,则可形成 O' -sialon 固溶体。在 β -sialon 发现不久,Jack 和 Wilson 就报道了关于 α - Si_3N_4 的固溶体 α -sialon 的形成,它的结构是以 α - Si_3N_4 为基础的。 α -sialon 的形成需要两种机制同时起作用,一种机制是 $n(\text{Al}-\text{O})$ 键代替 $n(\text{Si}-\text{N})$ 键,这种替代将不会引起任何价态的不平衡;另一种机制是 $m(\text{Al}-\text{N})$ 键替代 $m(\text{Si}-\text{N})$ 键,这种替代引起的价态不平衡则由金属离子固溶进入 α - Si_3N_4 的大间隙位置得到补偿,而且这种金属离子的填隙同时起到了稳定 α -sialon 结构的作用。 α -sialon 的通式为 $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_v\text{N}_{16-n}$,其中 $x=m/v$, v 是金属阳离子的化合价。sialon 具有显著的力学性能和稳定性,且发光性能好,颗粒形貌佳,而对于发光性能的研究主要集中于 α -sialon。

氧氮化硅($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)是 SiO_2 - Si_3N_4 系统中仅有的一个化合物,Washburn 在 1967 年首先用反应烧结法合成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$,随后对 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料进行了一系列的研究。作为工程陶瓷材料,由于它具有优良的抗热震性、抗氧化性和高温强度,因此具有很大的应用前景。氧氮化硅一般由氧化硅和氮化硅反应合成。 Eu^{2+} 等激活离子往往在这些硅氮氧化物中具有宽激发性能。

2. 氮化物基质白光 LED 用发光材料研究进展

氮化物基质白光 LED 用发光材料包括纯硅氮化物基质发光材料、硅氮氧化物基质发光材料

及 sialon 基质发光材料。

1) 纯硅氮化物基质发光材料

以 Si_3N_4 为基本单元,它可以与 $\text{M}'\text{N}$ 、 M_3N_2 、 ReN 和 AlN 反应,生成一系列的纯氮化物基质发光材料,如: $\text{M}'\text{Si}_2\text{N}_3$ 、 MSiN_2 、 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 MSi_2N_5 、 ReSi_3N_5 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{ReN}$)、 $\text{Re}_2\text{Si}_3\text{N}_6$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{ReN}$) 等。相对来说, $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 是比较成熟的红色 pcW-LED 发光材料。

V. Krevel 报道了 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 在可见光范围内有一个不寻常的 Eu^{2+} 长波发射 (620~660 nm), 且吸收带位于可见光区。由于存在氮配位, 导致共价键增强和晶体场劈裂效应, 影响 Eu^{2+} 5d 能级, 从而产生长波发射。随后, HÖpfe 等研究了 $\text{Ba}_2\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 系列化合物的发光特性, 证实 600 nm 处存在两个发射峰, 这对应于 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基质晶格中两个 Ba(Eu) 格点, 由于 Eu^{2+} 的再吸收过程, 随着 Eu 浓度的增加, 发射峰值波长向长波长方向移动。

X. Q. Piao 等利用一种新的合成方法制备了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 其利用醋酸铈作为还原剂及铈源。图 6-22 为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ [2% (原子百分数)] 激发光谱和发射光谱 YAG: Ce^{3+} , 插图图中为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ [2% (原子百分数)] 的漫反射光谱。从图中可知, 激发光谱中呈现一个宽的 300~500 nm 的发光带, 正好与蓝光发光二极管的峰值波长一致 (400 nm/460 nm)。发射光谱 (峰值 619 nm) 的强度为 YAG 强度的 155%。

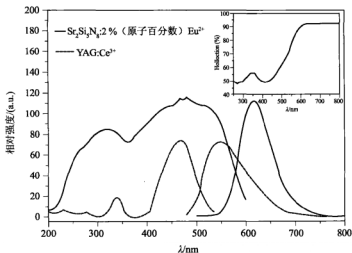


图 6-22 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ [2% (原子百分数)] 激发和发射光谱 YAG: Ce^{3+}
[插图图中为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ (2% 原子百分数) 的漫反射光谱]

Y. Q. Li 等通过高温固相反应制备了 $\text{M}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 多晶粉末, 研究了碱土金属离子的类型和 Eu^{2+} 浓度对 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的发光性能的影响。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ 为单斜结构, 形成最大溶解度为 7% (摩尔分数) 的有限固溶体, 而 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 为斜方晶系, 能形成无限固溶体。图 6-23 为不同 Eu^{2+} 浓度时, $\text{M}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 的发射光谱和激发光谱。 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 荧光体可以有效地被 NUV-蓝绿光激发, 高效发射黄-橙-红光, 其宽的发射光谱覆盖 550~750 nm, 这取决于 M 离子的类型和 Eu 离子浓度。随着 Eu^{2+} 浓度的增加, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ 的发射峰从 580 nm 增加到 680 nm, 发光颜色从黄色变到红色。长波长激发和发射是由于在 N_2 下, 高的共价性和大的晶体场劈裂对 Eu^{2+} 的 5d 能级的影响所致。随着

Eu^{2+} 浓度的增加, 由于 Eu^{2+} 改变了斯托克斯位移和再吸收, 所有 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发射光谱和发射峰值都随 Eu^{2+} 浓度的增加而逐步向长波移动, 发生红移。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 氮化物是一种性能优良的红色荧光体。 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 氮化物在 465 nm 激发下的量子效率 HQ 按 $\text{Ca}-\text{Ba}-\text{Sr}$ 顺序增加。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的 HQ 达到 75%~80%, 且温度猝灭特性良好, 在 150 °C 仅有百分之几, 是应用于白光 LED 合适的红光发光材料。而 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的 HQ 则下降到室温的 40%。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 较强的热猝灭是由于它的斯托克斯位移比 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 稍大, 这与 Blasse 报道的高热猝灭温度与大的碱土离子的关系是一致的。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 在应用 LED 器件红光发射转换发光材料方面已经得到了证实。

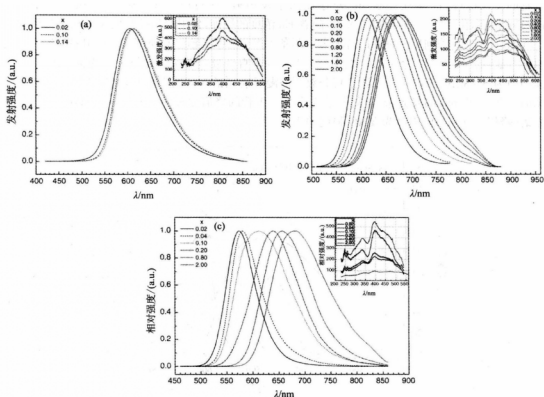


图 6-23 不同 Eu^{2+} 浓度时, $\text{M}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 的发射光谱和激发光谱
(a) $\text{M}=\text{Ca}$; (b) $\text{M}=\text{Sr}$; (c) $\text{M}=\text{Ba}$

Y. Q. Li 等研究了 M 型阳离子对 Ce^{3+} 在 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 中溶解性的影响以及室温下 Ce^{3+} 、 Li^+ 或 Na^+ 共掺杂的 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{M}_{2-2x}\text{Ce}_x\text{Li}_x\text{Si}_5\text{N}_8$) 的发光特性。 Ce^{3+} 在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的最大溶解度都是 2.5% (摩尔分数) ($x \approx 0.05$)。对 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 为 1.0% (摩尔分数) ($x \leq 0.02$)。由于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁, $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 时, Ce^{3+} 激活 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的发光材料分别在 470 nm、553 nm 与 451 nm 呈现出宽发射峰, 另外, $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 呈现双 Ce^{3+} 发光中心, 这是由于 Ce^{3+} 占据两个 M 格位。随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 吸收与发射强度增加而且发射带的位置产生了轻微的红移 (< 10 nm)。用 Na^+ 代替 Li^+ 作为电荷补偿剂对发射或激发特性的影响虽然小, 但由于 Ce^{3+} 在 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 中的溶解度较大, Na^+

使发射强度得以增强。 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$, $\text{Li}(\text{Na})(\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr})$ 在蓝光范围(370~450 nm)内的强的吸收带与激发带表明它们是白光 LED 合适的光转换发光材料。图 6-24 为 Ce^{3+} 激活 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}$) 的激发光谱与发射光谱, 其中 $x=0.02, 0.05, 0.1$ 时 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Li}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 在 250 nm、329 nm 与 397 nm 附近有三个不同的激发峰, 一个为位于 288 nm 的弱峰, 以及分别位于 261 nm 与 370 nm 的两个肩峰。很明显, 在 250 nm 最短的激发峰由基质晶激发产生, 其余的激发峰是 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁。发射光谱为一个 400~640 nm 的宽峰($\text{EWHM}=95 \text{ nm}, x=0.05$), 峰值位于 470 nm, 且与激发波长无关。 Ce^{3+} 和 Li^+ 共掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的激发峰光谱值位于 260 nm、325 nm 与 397 nm, 在 266 nm 处有一弱峰且在 435 nm 处有一肩峰, 发射光谱为 420~700 nm 的宽峰, 其峰值位于 553 nm(图 6-25)。且随着 Ce 浓度的增加, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$, Li 的发射峰红移并不明显(6 nm)。 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$, Li 的激发峰有两个特殊的宽峰, 峰值分别位于 250 nm 和 405~415 nm(图 6-26)。发射光谱为位于 425~700 nm 之间的三个宽峰, 峰值分别位于 451 nm、497 nm 与 560 nm。 Ce^{3+} 在具有相同晶体结构的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 与 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中有两个格位, 对于两个 Ce 格位, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的斯托克斯位移比 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的大。通过对 Ce、Li 或 Ce、Na 共掺杂与 Ce 单掺杂 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的对比, 发现 Li 或 Na 对发光行为的影响较小。单 Na^+ 明显能促进 Ce^{3+} 在 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的溶解, 如 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$, Na, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶格至少可结合 5%(摩尔分数) Ce^{3+} 。值得一提的是 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$, Li 与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$, Li 的吸收峰和发射峰与基于 (In, Ga)N 的蓝光 LED 光源在 370~450 nm 完美匹配, 因此与其他发光材料结合, 这些材料可产生白光。

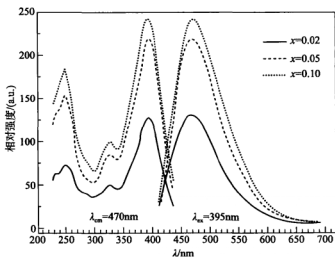


图 6-24 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Li}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 的激发光谱与发射光谱 ($x=0.02, 0.05, 0.10$)

除了 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 掺杂 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 外, C. J. Duan 等通过固相反应法制备出 Mn^{2+} 掺杂 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的荧光粉, 并研究了在室温下 Mn^{2+} 掺杂 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的荧光粉的发光特性。图 6-27 给出了 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{em}}=250 \text{ nm}$)。从图中可以看出, $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 存在 500~700 nm 的窄带发射。 $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 时, 峰值分别位于 599 nm、606 nm 及 567 nm, 这主要是由于 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 的跃迁。 Mn^{2+} 的长波长激发是由于在 N_2 下, 强的晶体场对 Mn^{2+} 的影响所致。

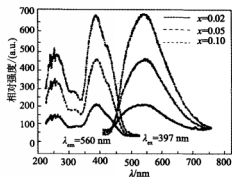


图 6-25 $\text{Sr}_{2-2x}\text{Ce}_x\text{Li}_4\text{Si}_5\text{N}_6$ 的激发光谱与发射光谱 ($x = 0.02, 0.05, 0.10$)

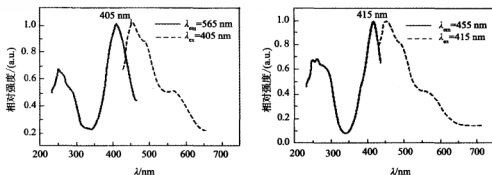


图 6-26 $\text{Ba}_{2-2x}\text{Ce}_x\text{Li}_4\text{Si}_5\text{N}_6$ 的激发光谱与发射光谱 ($x = 0.02$)

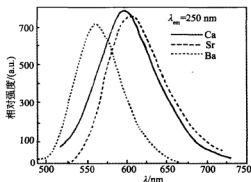
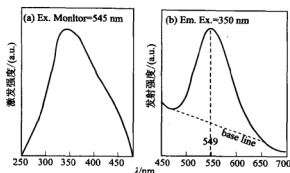
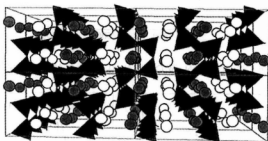
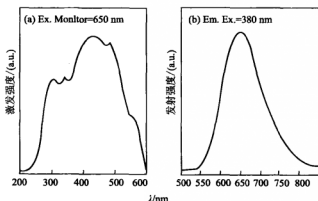


图 6-27 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$)

K. Uheda 等采用 LaN_3 、 Eu_2O_3 及 Si_3N_4 为原料,在 $1.01 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 氮气压力下, 1900°C 烧结 2 h 制备出 LaSi_3N_5 、 $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_3\text{N}_{5-x}\text{O}_x$ 和 $\text{LaEuSi}_2\text{N}_3\text{O}_2$ 。结果表明:对于 $\text{La}_{0.9}\text{Si}_3\text{N}_{5-x}\text{O}_x$; 0.1Eu , 在 443 nm 处观察到 Eu^{2+} 的 1 个宽的吸收带,发射光谱为 1 个峰值波长位于 549 nm 处的宽发射带(图 6-28)。 LaSi_3N_5 和 Eu_2O_3 还可以形成 $\text{LaEuSi}_2\text{N}_3\text{O}$ 固溶体相,为斜方晶系,其结构如图 6-29 所示。其激发光谱延展到了红光区,发射光谱为 1 个峰值波长为 650 nm 处的深红色宽发射峰(图 6-30),是一种潜在的白光 LED 用红色发光材料。

图 6-28 $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_3\text{N}_{6-x}\text{O}_x$ 的激发光谱和发射光谱图 6-29 $\text{LaEuSi}_2\text{N}_6\text{O}$ 固溶体相的晶体结构图 6-30 $\text{LaEuSi}_2\text{N}_6\text{O}_2$ 的激发光谱和发射光谱

K. Uheda 等还以 Ca_3N_2 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 AlN 和 EuN 为原料,在 1 MPa 氮气压力下,先在 1 600 °C 烧结 2 h,之后在 1 800 °C 烧结 2 h 制备出 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光粉。图 6-31 为 CaAlSiN_3 及 $\text{CaAlSiN}_3\text{:0.008Eu}^{2+}$ 的漫反射光谱,未掺杂的 CaAlSiN_3 样品的吸收边位于 320 nm,而 Eu^{2+} 掺杂 CaAlSiN_3 基质中呈现红色发光导致反射率明显增加,宽的吸收带从 UV 延伸到可见光范围,主要由于 Eu^{2+} 的 $4f^55d \rightarrow 4f^7$ 特征跃迁产生。图 6-32 为 $\text{CaAlSiN}_3\text{:0.008Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱。在激发光谱中,低于 300 nm 出现一个小的吸收峰,对于漫反射光谱,很明显这个吸收峰是由于基质晶格的吸收引起的。激发光谱宽的吸收带从 UV 延伸到绿光区(≈ 600 nm),适合于蓝

光和紫外芯片。最佳 Eu^{2+} 含量为 1.6%，随着 Eu^{2+} 含量的增加，发射光谱红移。在 460 nm 蓝光激发下，如果以 YAG:Ce 为 100% 计， $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.008\text{Eu}^{2+}$ 的量子效率达到 102%，而 $\text{CaAlSiN}_3:0.008\text{Eu}^{2+}$ 则可达到 155%。特别是其温度特性优良， $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.008\text{Eu}^{2+}$ 在 150 °C 的发光效率只有室温的 66%， $\text{CaSiN}_2:0.003\text{Eu}^{2+}$ 的发光效率只有室温的 26%，而 $\text{CaAlSiN}_3:0.008\text{Eu}^{2+}$ 则可达到室温的 83%。

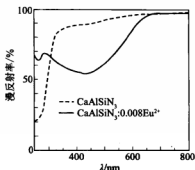


图 6-31 CaAlSiN_3 及 $\text{CaAlSiN}_3:0.008\text{Eu}^{2+}$ 的漫反射光谱

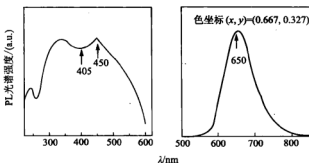


图 6-32 $\text{CaAlSiN}_3:0.008\text{Eu}^{2+}$ 激发光谱和发射光谱

Y. Q. Li 等除研究 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 激活 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料外，还研究 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 激活 BaYSi_4N_7 发光材料。图 6-33 给出不同 Eu^{2+} 含量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($0 < x \leq 0.4$) 在室温下的发射光谱。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($0 < x \leq 0.4$) 的激发光谱表现出两个明显的宽激发带，峰值波长位于 342 nm 和 386 nm，同时伴有 283 nm 附近的弱基质激发带。 Eu^{2+} 掺杂 BaYSi_4N_7 呈现宽的绿光发射带，峰值波长在 503~527 nm，这取决于 Eu^{2+} 的浓度。由于晶体场强度和斯托克斯位移的变化，随着 Eu^{2+} 浓度的增加， Eu^{2+} 发射带表现为红移。 Eu^{2+} 的猝灭浓度为 $x=0.05$ ， Eu^{2+} 离子间的临界作用距离为 20 Å。 Ce^{3+} 激活 BaYSi_4N_7 显示明亮的蓝色发光，峰值波长位置在 417 nm (图 6-34)，由于 Ce^{3+} 在 BaYSi_4N_7 晶格中溶解度很低，发射波长的峰值与 Ce^{3+} 浓度无关。

Y. Q. Li 等利用固相反应法在 1 400~1 600 °C、 N_2/H_2 气氛下合成了 SrYSi_4N_7 、 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 掺杂的 SrYSi_4N_7 发光材料，并研究了 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($x=0\sim1$) 和 $\text{SrY}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Si}_4\text{N}_7$ ($x=0\sim0.03$) 的发光特性。图 6-35 为 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($x=0\sim1$) 的激发光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=390$ nm) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{em}}=550$ nm)。其中 Eu^{2+} 掺杂 SrYSi_4N_7 的发射为黄光宽带发射，峰值波长在 548~570 nm；而 Ce^{3+} 掺杂的 SrYSi_4N_7 的发射为蓝光发射，峰值波长在 450 nm 处。该发射带能被拟合成两个高斯中心，分别在 435 nm 和 473 nm 处，其激发光谱在 280 nm、320 nm 和 340 nm 处分

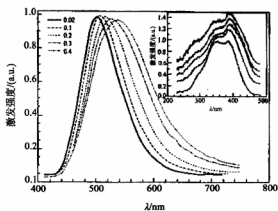


图 6-33 不同 Eu^{2+} 含量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($0 < x \leq 0.4$) 在室温下的发射光谱 (激发波长为 385 nm, 插图为相应的激发光谱, 监控 510 nm 发射)

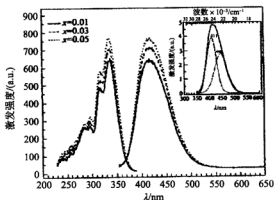


图 6-34 不同 Ce^{3+} 含量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($0 < x < 0.1$) 的激发光谱和发射光谱

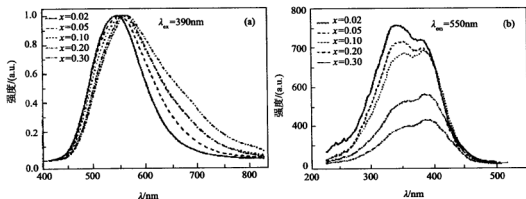


图 6-35 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{YSi}_4\text{N}_7$ ($x = 0 \sim 1$) 的激发光谱 (a) ($\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$) 和发射光谱 (b) ($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$)

别有三个强带(图 6-36)。因为 Eu^{2+} 掺杂 SrYSi_4N_7 能在 390 nm 下被很好地激发,所以它是一种很好的 WLED 发光材料。

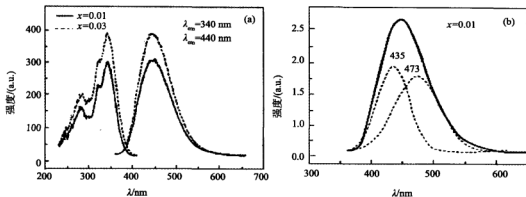


图 6-36 $\text{SrY}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Si}_4\text{N}_7$ ($x=0\sim0.03$) 的激发光谱和发射光谱

在纯氮化物基质中也可以添加一部分碳化物,研究稀土碳氮硅化合物的发光性质。Zhang 等利用碳热还原氮化法制备 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 和 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C};\text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Tb}$), 并研究了 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C};\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C};\text{Tb}^{3+}$ 的光致发光性能。 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C};\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱为峰值波长位于约 560 nm 的宽发射带, Ce^{3+} 的加入量为 $x=0.06$ 时,其光致发光最强(图 6-37)。在 455 nm 波长激发下, $\text{Y}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 的发光强度约为商用 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 发光材料的 25%。

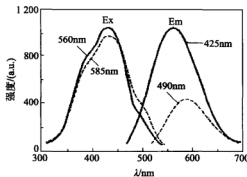


图 6-37 $\text{Y}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 的激发光谱和发射光谱

2) 硅氮氧化物基质发光材料

以 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Si_3N_4 为基本反应单元,它可以与 $\text{M}'_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{碱金属}$)、 MO ($\text{M} = \text{碱土金属}$ 及 Zn 等)、 Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{稀土}$)、 Al_2O_3 等氧化物反应,也可以与 $\text{M}'_3\text{N}$ 、 M_3N_2 、 ReN 和 AlN (含 BN) 等氮化物反应,生成一系列的硅氮氧化物基质发光材料,如: $\text{MSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{MO}$)、 $\text{M}_3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{MO}$)、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)、 $\text{M}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{MO}$)、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)、 ReSiO_2N ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ReN}$) 等。当然 Si 还可以被 Ge 取代,它们可作为发光材料基质, Eu^{2+} 等激活离子往往在这些硅氮氧化物中具有宽激发性能。

$\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 是一种单层硅氮氧化物,亚结构 $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$ 中的物质的量之比 $n(\text{Si}) : n(\text{O/N}) = 1 : 2$ 。 Eu^{2+} 掺杂样品的吸收带延伸到了可见光范围,如: $\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+(2/3)\delta}$; Eu^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; δ 为 N 取代 O 的摩尔分数, $\delta = 0 \sim 1$), 可以被蓝紫光 (370~460 nm) 有效激发,阳离子种类

(M=Ca, Sr, Ba)对激发带的位置的影响不大。

Y. Q. Li 等通过固相反应合成了 $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba), 并研究了 Eu^{2+} 激活的碱土硅氮氧化物的发光特性。10% (摩尔分数) Eu^{2+} 的 $\text{M}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) 的激发光谱为宽带 (图 6-38), 详细情况见表 6-4。阳离子种类对激发带的位置影响非常小, 这就证实晶体场劈裂和 Eu^{2+} 重心受不同晶体结构的影响不大, 但看上去 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的网状结构固定。 Eu^{2+} 掺杂 $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) 的发射光谱为典型的由 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁引起的宽带发射。在紫外线到蓝光范围 (370~450 nm) 的激发, $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) 在蓝绿光到黄光光谱带有很高的发射效率。 BaSi_2O_2 与 $\text{N}_{2+(2/3)\delta}$; Eu 的发射峰大约在 499 nm, 为蓝绿光发射, 其发射带比较窄 (FWHM 约 35 nm); $\text{CaSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$; Eu 的发射峰在 560 nm, 而 $\text{SrSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$; Eu 包含一个峰值 530~570 nm 宽发射带, 发射光谱峰值随着 Eu 浓度和 O/N 比的变化而变化, O/N 比的降低, 发射带红移。与纯氮化物 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$; Eu (M=Ca, Sr, Ba; $\lambda_{\text{em}} > 600$ nm) 相比较, Eu^{2+} 在 $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba; $\lambda_{\text{em}} < 570$ nm) 中的发射明显蓝移, 这说明在 $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ 中 Eu 主要与氧离子配位。 $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr) 与蓝光光源可以产生白光, 而 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$; Eu^{2+} (蓝-绿) 和 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$; Eu^{2+} (橘红-红) 与蓝光光源的结合在 RGB (红-绿-蓝) 模式下也可产生白光, 并且其显色指数更高, 颜色范围更广, 颜色更稳定。

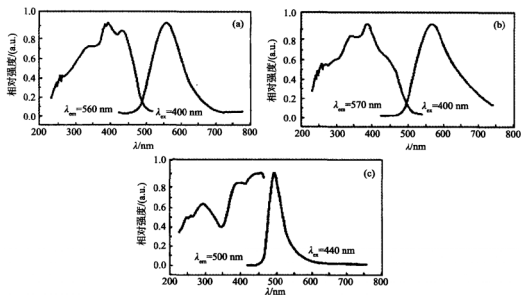


图 6-38 $\text{M}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ 的激发光谱和发射光谱

(a) M=Ca; (b) M=Sr; (c) M=Ba

表 6-4 $\text{M}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ 的激发带和发射带、晶体场劈裂、能级重心和斯托克斯位移 $\text{MSi}_2\text{O}_2-\delta\text{N}_{2+(2/3)\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) 的吸收边

M	激发带/nm	发射带/nm	吸收边/nm	晶体场劈裂/ cm^{-1}	能级重心/ cm^{-1}	斯托克斯位移/ cm^{-1}
Ca	259, 341, 395, 436	560	280	15 700	29 000	5 100
Sr	260, 341, 387, 440	530~570	270	15 700	29 100	3 900~5 200
Ba	264, 327, 406, 460	499	240	16 100	28 700	1 700

$\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 是一种具有较宽激发带的绿色发光材料, 通过 $(\text{SiN})^+$ 取代 $(\text{AlO})^+$, 将氮掺入 MAl_2O_4 , 可以改变 $\text{MAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ 的光谱特性, 特别是 Eu 掺杂的 $\text{BaAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x$, 掺氮后, Eu^{2+} 的激发带和发射带发生红移。随着 $(\text{SiN})^+$ 含量的增加, 会出现 1 个额外的激发带 ($\lambda_{\text{max}}=425\sim 440\text{ nm}$), 在 $390\sim 440\text{ nm}$ 的辐射下能被有效激发, 相应的发射带也从 498 nm 红移到 527 nm ($x=0.6$), 光谱峰值取决于 $(\text{SiN})^+$ 和 Eu^{2+} 的含量 (图 6-39)。 $\text{BaAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ 在激发波长为 460 nm 时, 量子效率大约是 54% 。因此, $\text{BaAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ 作为 pcW-LED 发光材料是十分吸引人的, 且这种方法能有效降低氮化物的合成温度 ($1300\sim 1400^\circ\text{C}$)。

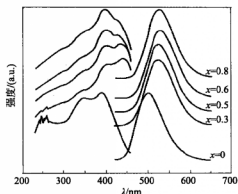


图 6-39 $\text{BaAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱
($x=0, \lambda_{\text{exc}}=390\text{ nm}, \lambda_{\text{em}}=500\text{ nm}; x=0.3\sim 0.8, \lambda_{\text{exc}}=440\text{ nm}, \lambda_{\text{em}}=530\text{ nm}$)

3) sialon 基质发光材料

(1) Ca- α -sialon 基质

近年来, 人们将 sialon 结构陶瓷改进为先进的功能陶瓷荧光体。Karunaratne 等和 Shen 等首先报道了 RE α -sialon 的吸收光谱, 开启了将 α -sialon 材料用于发光的先河。目前, 人们已经对 Ce、Tb 及 Eu 等离子在 sialon 中的发光特性进行了研究。Krevel 于 2002 年制备了掺杂 Ce、Tb 或 Eu 的 α -sialon 发光材料, 并研究了其发光特性。Tb 掺杂 Y- α -sialon 对紫外区有强吸收 ($<290\text{ nm}$), 激发光谱峰值为 260 nm , 254 nm 激发下, 掺杂 Tb (原子百分数 10%) 的样品发黄绿光, 发光源于 $4f\rightarrow 4f$ 的跃迁, 是典型的 $\text{Tb}^{3+}({}^5\text{D}_4\rightarrow {}^7\text{F}_j)$ 跃迁。虽然 $(\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})$ - α -sialon 对 254 nm 的吸收效率高 (约 90% , 基质晶格吸收), 但是 $(\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})$ - α -sialon 的发光效率很低, 量子效率低于 20% , 因此 Tb 掺杂的 Y- α -sialon 不适合应用于白光 LED。而 Ca- α -sialon 优势明显: 能容纳较大的其他离子进入其晶格; 热稳定性更好, 热处理时不会发生 $\alpha\rightarrow\beta$ 的相变; 发光效率更高。未掺杂的 Ca- α -sialon 为白色粉末, Ce 在 Ca- α -sialon 基质中的固溶度比较大 (摩尔分数为 25%), 体色为黄色。Ca- α -sialon:Ce 的激发光谱为 $\text{UV}\sim 450\text{ nm}$ 的宽峰 ($\lambda_{\text{exc}}\approx 275\text{ nm}, \lambda_{\text{exc2}}\approx 385\text{ nm}$), 根据激发波长的不同, 发射带位于 $515\sim 540\text{ nm}$ (图 6-40), 具有很高的量子效率。与常规氧化物相比, Ce^{3+} 在 Ca- α -sialon 的发射带和吸收带都出现红移, Stokes 位移较大 (大约在 $6500\sim 7500\text{ cm}^{-1}$)。Eu 的离子半径比较大, 不能单独形成 Eu- α -sialon 物相, 在 Ca- α -sialon 中, Eu^{2+} 的固溶极限约为 0.20 。使用纯氮化物制备的 α -sialon 作为基质材料, 如 $\text{Ca}_{0.625}\text{Si}_{10.75}\text{Al}_{1.25}\text{N}_{18}$, 可以提高 α -sialon 中 Eu^{2+} 的溶解度以及使其生成单相的组成范围更宽。

Ca- α -sialon:Eu 发光材料的体色随 Eu 含量增加从浅黄到橙色变化, Eu 的加入使其对紫外-可见光(280~470 nm)的吸收大大增强, 其激发光谱为宽的双峰($\lambda_{\text{ex1}} \approx 297$ nm, $\lambda_{\text{ex2}} \approx 425$ nm), 且在 550~605 nm 有 1 个宽的橙黄光发射(图 6-40), 斯托克斯位移较大($7\,000 \sim 8\,000$ cm⁻¹)。最佳的 Eu 加入量大致为 0.03~0.08, 与组成关系并不密切。随着 Eu 含量的增加, 发射光谱红移且变窄, 且斯托克斯位移随 Eu 含量的增加而减小, 色坐标也相应发生变化(图 6-41)。但组成对发射强度有较大影响, 在 $m=2.95$ 时发光强度最强。Ca 含量(即 m 值)增加, 会导致发射波长红移, 这说明通过改变组成, 可以调节发光特性。Ca- α -sialon:Eu²⁺ 中的发射波长比常规材料中的 350~500 nm 要长得多。

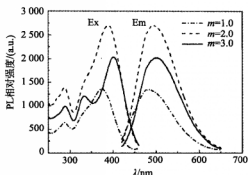


图 6-40 10% (原子百分数) Ce 掺杂 Ca- α -sialon 荧光粉的激发光谱和发射光谱

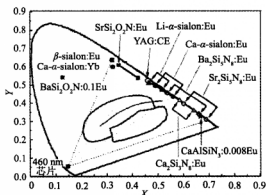


图 6-41 部分氮化物/氮氧化物的国际照明委员会色坐标

R. J. Xie 等首先制备了 Yb²⁺ 掺杂浓度的 Ca- α -sialon。图 6-42 为 Yb²⁺ 激活的 Ca- α -sialon 的激发光谱和发射光谱。激发带峰值分别位于 219 nm、254 nm、283 nm、307 nm、342 nm 和 445 nm。Yb²⁺ 在 Ca- α -sialon 呈现强的绿光发射($\lambda_{\text{em}} = 549$ nm), 发射光谱为单一宽带, 这可以归因于 Yb²⁺ 允许的 4f¹³5d 和 4f¹⁴ 组态的跃迁。斯托克斯位移大约为 $4\,300$ cm⁻¹。组成变化会造成 α -sialon 的结晶度、物相纯度、颗粒形貌的变化, 从而影响发光效率。 $m=2.0$ 时发射效率最高, 而此时 Yb²⁺ 最佳摩尔分数约为 0.005%。Ca- α -sialon:Yb²⁺ 在蓝光 LED 的 450~470 nm 激发波长范围内发射很有效, 其 CIE 色坐标与 ZnS:Cu, Al 相当, 具有很好的颜色饱和度, 因此可应用于生产白光 LED。

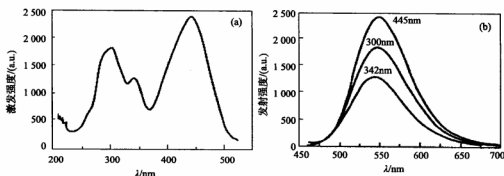


图 6-42 Yb^{2+} 激活的 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=549 \text{ nm}$)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=342 \text{ nm}, 300 \text{ nm}, 445 \text{ nm}$)
(a) 激发光谱; (b) 发射光谱

R. J. Xie 等通过气压烧结灼烧法 (0.925 MPa , N_2 , 1800°C , 2 h) 制备了化学式为 $\text{Ca}_{0.625}\text{Eu}_x\text{Si}_{10.75-3x}\text{Al}_{1.25+3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ ($\text{Ca}-\alpha$ -sialon; Eu , $x=0\sim0.25$) 的 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon 的黄色氮氧化物发光材料。图 6-43 为 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon; Eu 的激发光谱和发射光谱。 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon; Eu 的激发光谱为从紫外区到可见区的宽谱, 这与反射光谱一致。在激发光谱中分别观察到最大值为 300 nm 与 400 nm 的两个宽带, 300 nm 峰是基质吸收 (α -sialon), 而 400 nm 峰是对应于 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 跃迁。 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon 的发射光谱在 $583\sim603 \text{ nm}$ 处, 表现为强的宽发射带, 随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 宽发射带产生红移。发射带是由于 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 允许跃迁产生的, Eu^{2+} 在 α -sialon 中的长波长激发发射带表明, 富氮配位能降低能级重心及加剧晶体场劈裂。由于它们能有效吸收紫外-可见区的光, 并在 $583\sim603 \text{ nm}$ 呈现出强的单一宽带发射, 可应用于 WLED。

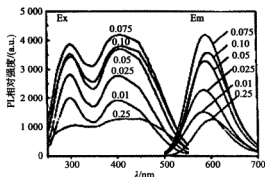


图 6-43 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon 的激发光谱和发射光谱

最近, R. J. Xie 等利用橙黄色 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon; Eu^{2+} ($\text{Ca}_{0.875}\text{Si}_{9.06}\text{Al}_{2.94}\text{O}_{0.98}\text{N}_{15.02}:0.07 \text{ Eu}^{2+}$, $\lambda_{\text{ex}}=449 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=583\sim603 \text{ nm}$) 发光材料和红色 CaAlSiN_3 ; Eu^{2+} 发光材料再加上蓝光 LED 合成出了一种暖白色白光 LED, 制备出的 pc-LED 的色度要比由 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 制成的 pc-LED 的色度要稳定得多。例如, 在温度从 25°C 上升到 200°C 的过程中, 由 $\text{Ca}-\alpha$ -sialon; Eu^{2+} 制成的 pc-LED 的色坐标从 $(0.503, 0.463)$ 变化到 $(0.509, 0.464)$, 而 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 制成的 pc-LED 的色坐标从 $(0.393, 0.461)$ 变化到 $(0.383, 0.433)$ 。量子效率可达 95% , 封装后的白光 LED 色坐标

为(0.458,0.414),色温为2 750 K,发光效率为25.91 lm/W。

(2) Li- α -sialon 基质

Li- α -sialon:Eu²⁺则更适于制备冷白光或日光色白光LED(CCT=4 000~8 000 K, R_a =63~74)。图6-44为Li- α -sialon:Eu²⁺的激发光谱和发射光谱。其激发光谱有2个明显的激发峰(λ_{ex1} ≈300 nm, λ_{ex2} =435~449 nm),峰位与Ca- α -sialon:Eu²⁺的激发光谱一致。不过,与Ca- α -sialon:Eu²⁺相比,位于435~449 nm处的峰强度要强于300 nm处,表明Li- α -sialon:Eu²⁺在蓝光区有更强烈的吸收,这种吸收正好与蓝光LED相匹配。Li- α -sialon:Eu²⁺的发射光为黄绿色,与商业上的YAG:Ce³⁺十分相似。随着Li离子含量的增加,发射峰逐渐向短波方向移动,比Ca- α -sialon:Eu²⁺的发射波长短约15~30 nm。不仅如此,Li- α -sialon:Eu²⁺的斯托克斯位移(4 900~5 500 cm⁻¹)也比Ca- α -sialon:Eu²⁺的要小,这就意味着,Li- α -sialon:Eu²⁺有着更高的转化率以及更好的热猝灭性能。除此之外,Li- α -sialon:Eu²⁺的发射强度也随 m 值的变化而变化,在 $m=2.0$ 时,发光强度($\lambda_{em}=573$ nm)最大。选取Li- α -sialon:Eu²⁺(Li_{1.74}Si₉Al₃ON₁₅:Eu_{0.13}),与460 nm InGaN基蓝光LED芯片制备pc-LED。通过控制Li- α -SiAlON:Eu²⁺发光材料的浓度,可以得到宽色度范围的白光,制备出高效日光发射的LED。

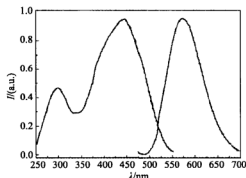


图6-44 Li- α -sialon:Eu²⁺的激发光谱和发射光谱

(3) β -sialon

β -sialon:Eu²⁺荧光体可以被280~480 nm光激发,发射绿光。在303nm、405nm及450 nm处分别激发得到相同的发射光谱。发射光谱的半高宽为55 nm,发射峰为535 nm,色坐标为 $x=0.32, y=0.64$,展现优良的色纯度特性。

M. Mitomo等的研究表明, β -sialon [$z=0.1\sim2.0, [Eu^{2+}]=0.02\%\sim1.5\%$ (摩尔分数)]在 z 值较小($z\leq 1.0$)时,相纯度更高,颗粒更细小,发射更强。 z 值还影响颗粒形貌, z 值较小时为长柱状,烧结体松散,易破碎,随着 z 值的增大逐渐变为等轴状,同时,颗粒变粗。 β -sialon:Eu的激发光谱为250~500 nm的宽峰,峰值波长为304 nm、337 nm、406 nm和480 nm;在350~410 nm的紫外线或450~470 nm的蓝光激发下,发射光谱峰值为528~550 nm(图6-45)。在303 nm紫外线激发下,内量子效率为61%,外量子效率为70%。其发射光谱的半高宽只有YAG:Ce的一半,色纯度更高。斯托克斯位移约2 600 cm⁻¹,只有 α -sialon(7 000~8 000 cm⁻¹)的1/3。 z 值和Eu含量的增加,还会导致发射带红移。由于Al—O键(0.175 nm)和Al—N键(0.187 nm)比Si—N键(0.174 nm)长, z 值增大导致晶格膨胀,斯托克斯位移增大,使发射带红移(斯托克斯位移效应);另一方面, z 值增大也会导致O/N比值增大,共价性减弱,这会导致发射带蓝移(电子

云扩展效应)。发光的热猝灭小,在 150 ℃ 的发光强度达到室温的 84%~87%,与 Li- α -sialon 相当。 Eu^{2+} 在 β -sialon 基质的发光猝灭浓度相当低, $z=0.1$ 时为 0.7%(摩尔分数), $z=0.5$ 时为 0.5%(摩尔分数), $z=1.0\sim 2.0$ 时为 0.3%(摩尔分数)。综合各种因素, $z=0.1\sim 0.5$ 是比较合适的。

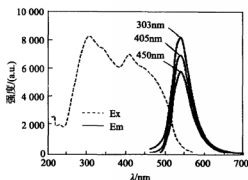


图 6-45 β -sialon: Eu^{2+} 的激发光谱和发射光谱 ($\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=303\text{ nm}, 405\text{ nm}, 450\text{ nm}$)

思考题

- [1] LED 的结构与工作原理是什么?
- [2] LED 光源有哪些优势?
- [3] LED 的发展经历了哪几个阶段?
- [4] 简述几种新型半导体发光材料的研究进展。
- [5] 钇铝石榴石的发光机理是什么? 其制备方法有哪些?
- [6] 白光 LED 用发光材料制备中的化学问题是什么? 如何解决?
- [7] 简述几种硅酸盐基质白光 LED 用发光材料的研究进展。
- [8] 简述几种氮化物基质白光 LED 用发光材料的研究进展。

参考文献

- [1] 国家半导体照明工程研发及产业联盟. 半导体照明. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2006.
- [2] 肖志国, 石春山, 罗希贤. 半导体照明发光材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] 史兴国. 半导体发光二极管及固体照明. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] 方志烈. 半导体照明技术. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [5] 杨清德, 康娅. LED 及其工程应用. 北京: 人民邮电出版社, 2008.
- [6] 余昭蓉. 掺杂稀土元素铝酸钇荧光体之合成与特性鉴定[学位论文]. 新竹: 台湾交通大学应用化学研究所, 1997.
- [7] 宋伟朋. 水热法合成 YAG:Ce 荧光粉[学位论文]. 保定: 河北大学, 2006.
- [8] 贾乃涛. YAG:Ce 荧光粉的制备[学位论文]. 济南: 山东轻工业学院, 2009.
- [9] 付婧芳. 纳米 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的液相法制备及性能研究[学位论文]. 天津: 天津大学,

2008.

- [10] 李建宇. 稀土发光材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 房明浩, 等. 水热法合成 YAG 粉体的制备工艺. 第十一届全国高技术陶瓷学术年会论文集. 杭州, 2000.
- [12] 杨隽. YAG:Ce³⁺ 荧光粉的制备及其性能研究[学位论文]. 大连: 连理工大学, 2006.
- [13] 何南玲. YAG 黄色荧光粉的合成与性能研究[学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [14] 罗昔贤. 白光 LED 用新型硅酸盐基质发光材料. 第十届全国 LED 产业研讨与学术会议, 大连, 2006.
- [15] 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990.
- [16] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.
- [17] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, et al. Synthesis of cubic silicone nitride. *Nature*, 1999, 400 (6742): 340-342.
- [18] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
- [19] 董文麟. 氮化硅陶瓷. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.
- [20] Hampshire S, Park H K, Thompson D P, et al. α' -sialon ceramics. *Nature*, 1978, 274 (31): 880-882.
- [21] van Krevel J W H. PhD Thesis. Eindhoven University of Technology, 2000.
- [22] Zhang H C, Horikawa T, Machida K. Preparation, structure, and luminescence properties of Y₂Si₄N₆C: Ce³⁺ and Y₂Si₄N₆C: Tb³⁺. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(7): H151-H154.



相变储能材料

本章内容提要

本章论述了材料相变的原理,全面介绍了各种无机、有机、金属和其他复合相变储能材料的成分、物理和化学性质,并介绍了相变材料在建筑工程及新能源工程中的应用。

相变材料(phase change material, PCM)是指随温度变化而发生状态转变、过程中吸收或释放大量的潜热的物质。该类材料在相变过程中温度恒定并且储能能力强,可以作为能量的储存器,近些年在建筑、电池热管理、太阳能等领域都得到了广泛应用。

7.1 相变储能的基本原理

物质从一种状态变到另一种状态叫相变。物质的相变通常存在以下几种相变形式:固-气、液-气、固-液、固-固,而第四种固-固则是从一种结晶形式转变为另一种结晶形式的相转变。相变过程一般是等温或近等温过程。相变过程中伴随能量的吸收或释放,这部分能量称为相变潜热。相变潜热一般较大,不同物质其相变潜热差别较大,无机水合盐和有机酸的相变潜热在100~300 kJ/kg,无机盐 LiF 可高达1 044 kJ/kg,金属在400~510 kJ/kg。利用这个特点,我们可以将物质升温过程吸收的相变潜热和吸收的显热一起储存起来加以利用。

因此,相变储能技术的基本原理是:物质在物态转变(相变)过程中,等温释放的相变潜热通过盛装相变材料的元件将能量储存起来,待需要时再把热(冷)能通过一定的方式释放出来供用户使用。

使用相变材料作介质的潜热存储系统的储能能力可以通过下式计算:

$$Q = \int_{T_i}^{T_n} mc_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_i} mc_p dT$$

$$Q = m[c_p(T_m - T_i) + a_m \Delta h_m + c_p(T_i - T_m)]$$

式中, Q 为储热量, J; m 为储热介质质量, kg; c_p 为比热容, J/(kg·K); c_p 为平均比热容 $[T_i - T_m]$ 之间, kJ/(kg·K); c_p 为平均比热容 $[T_m - T_i]$ 之间, kJ/(kg·K); T_m 为熔点, °C; T_i 为初始温度, °C; T_f 为最终温度, °C; a_m 为熔融百分比; Δh_m 为单位熔融热, J/kg。

7.2 相变材料的分类

相变材料按其相变方式可以分为四类:固-液相变材料、固-固相变材料、固-气相变材料和液-气相变材料,见表 7-1。美国 Dow 化学公司对可用于建筑墙体中的相变材料做了研究,按照材料类型分主要是无机相变储能材料和有机相变储能材料。无机相变储能材料主要包括结晶水合

盐类、熔融盐类、金属或合金类。由于相变温度的限制,在墙体材料中用的最多的是结晶水合盐。有机相变储能材料主要有石蜡、多元醇类、脂肪酸类。

表 7-1 相变材料按照相变方式的分类比较

相变材料分类	优点	缺点	解决方法
固-液相变材料	高储存密度	出现过冷和相分离现象,易泄漏	添加成核剂,增稠剂(甲基纤维素);微胶囊封装
固-固相变材料	相变可逆性好 不存在过冷和相分离现象	相变潜热较低,导热系数低,价格较高	将两种多元醇按不同比例混合,降低相变温度
固-气相变材料 液-气相变材料	相变潜热大	有气体存在,体积变化大	控制体积变化

由于固-液相变材料、固-固相变材料具有更大的应用价值,以下将介绍这两种相变材料。

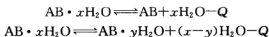
7.2.1 固-液相变储能材料

固-液相变储能材料的研究起步较早,是现行研究中相对成熟的一类相变材料。其原理是,固-液相变储能材料在温度高于材料的相变温度时,吸收热量,物相由固态变为液态;当温度下降到低于相变温度时,物相由液态变成固态,放出热量。该过程是可逆过程,因此材料可重复多次使用,且它具有成本低、相变潜热大、相变温度范围较宽等优点。目前国内外研制的固-液相变储能材料主要包括无机类和有机类两种。

1. 无机类相变材料

无机相变材料包括结晶水合盐、熔融盐、金属合金和其他无机物。其中应用最广泛的是结晶水合盐,其可供选择的熔点范围较宽,从几摄氏度到一百多摄氏度,是中温相变材料中最重要的。应用较多的主要是碱及碱土金属的卤化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐及醋酸盐等。

结晶水合盐是通过融化与凝固过程中放出和吸收结晶水来储热和放热的,用通式 $AB \cdot xH_2O$ 表示结晶水合盐,其相变机理可表示为



式中, x, y 是结晶水的个数; Q 是水合盐的反应热。

结晶水合盐储能材料的优点是使用范围广、价格便宜、导热系数较大、溶解热大、体积储热密度大、一般呈中性。但其存在两方面的不足:一是过冷现象,即物质冷落到“冷凝点”时并不结晶,而需到“冷凝点”以下的一定温度时才开始结晶,同时使温度迅速上升到冷凝点,导致物质不能及时发生相变,从而影响热量的及时释放和利用;二是出现相分离现象,即当温度上升时,它释放出来的结晶水的数量不足以溶解所有的非晶态固体脱水盐(或底水合物盐),由于密度的差异,这些未溶脱水盐沉降到容器的底部,在逆相变过程中,即温度下降时,沉降到底部的脱水盐无法和结晶水结合而不能重新结晶,使得相变过程不可逆,形成相分层,导致溶解的不均匀性,从而造成该储能材料的储能能力逐渐下降。

2. 有机类相变材料

有机类相变储能材料常用的有石蜡、烷烃、脂肪酸或盐类、醇类等。一般说来,同系有机物的相变温度和相变焓会随着其碳链的增长而增大,这样可以得到具有一系列相变温度的储能材料,

但随着碳链的增长,相变温度的增加值会逐渐减少,其熔点最终将趋于一定值。为了得到相变温度适当、性能优越的相变材料,常常需要将几种有机相变材料复合以形成二元或多元相变材料。有时也将有机相变材料与无机相变材料复合,以弥补两者的不足,得到性能更好的相变材料,以使其得到更好的应用。

有机类相变材料具有的优点是:固态状态时成型性较好,一般不容易出现过冷和相分离现象,材料的腐蚀性较小,性能比较稳定,毒性小,低成本等。同时该材料也存在缺点:导热系数小,密度较小,单位体积的储能能力较小,相变过程中体积变化大,并且有机物一般熔点较低,不适于高温场合中应用,且易挥发、易燃烧甚至爆炸或被空气中的氧气缓慢氧化而老化等。

7.2.2 固-固相变储能材料

固-固相变储能材料是由于相变发生前后固体的晶体结构的改变而吸收或者释放热量的,因此,在相变过程中无液相产生,相变前后体积变化小,无毒、无腐蚀,对容器的材料和制作技术要求不高,过冷度小,使用寿命长,是一类很有应用前景的储能材料。目前研究的固-固相变储能材料主要是无机盐类、多元醇类和交联高密度聚乙烯。

1. 无机盐类

该类相变储能材料主要利用固态状态下不同种晶型的转变进行吸热和放热,通常它们的相变温度较高,适合于高温范围内的储能和控温,目前实际应用的主要是层状钙钛矿、 Li_2SO_4 、 KHF_2 等物质。

2. 多元醇类

此类材料是目前国内研究较多的一类固-固相变储能材料,其作为一种新型理想的太阳能材料而日益受到重视。多元醇类相变储能材料主要有季戊四醇(PE)、新戊二醇(NPG)、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇(AMP)、三羟甲基乙烷、三羟甲基氨基甲烷等,种类不多,但通过两两结合可以配制出二元体系或多元体系来满足不同相变体系的需要。该相变材料的相变温度较高($40\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$),适合于中、高温的储能应用。其相变焓较大,且相变热与该多元醇每一分子所含的羟基数目有关,即多元醇每一分子所含的羟基数目越多,相变焓越大。这种相变焓来自于氢键全部断裂而放出的氢键能。

多元醇类相变材料的优点是:可操作性强、性能稳定、使用寿命长,反复使用也不会出现分解和分层现象,过冷现象不严重。但也存在不足:多元醇价格高;升华因素,即将其加热到固-固相变温度以上,由晶态固体变成塑性晶体时,塑晶有很大的蒸气压,易挥发损失,使用时仍需要容器封装,体现不出固-固相变储能材料的优越性;多元醇传热能力差,在储热时需要较高的传热温差作为驱动力同时也增加了储热、取热所需要的时间;长期运行后性能会发生变化,稳定性不能保证;应用时有潜在的可燃性。

3. 交联高密度聚乙烯

高密度聚乙烯的熔点虽然一般都在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,但通常在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上使用时会软化。经过辐射交联或化学交联之后,其软化点可提高到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,而晶体的转变却发生在 $120\sim 135\text{ }^\circ\text{C}$ 。而且,这种材料的使用寿命长、性能稳定、无过冷和层析现象,材料的力学性能较好,便于加工成各种形状,是真正意义上的固-固相变材料,具有较大的实际应用价值。但是交联会使高密度聚乙烯的相变潜热有较大降低,普通高密度聚乙烯的相变潜热为 $210\sim 220\text{ J/g}$,而交联聚乙烯只有 180 J/g 。在氨气气氛下,采用等离子体轰击使高密度聚乙烯表面产生交联的方法,可以基本上避免因交联而导致相变潜热的降低,但因技术原因,这种方法目前还没有大规模使用。

7.2.3 相变储能材料的筛选原则

图 7-1 列出了储能装置的性能和相变储能材料特性之间的关系,根据这种关系,我们可以给出相变储能材料的筛选原则。一些重要的筛选原则如下:

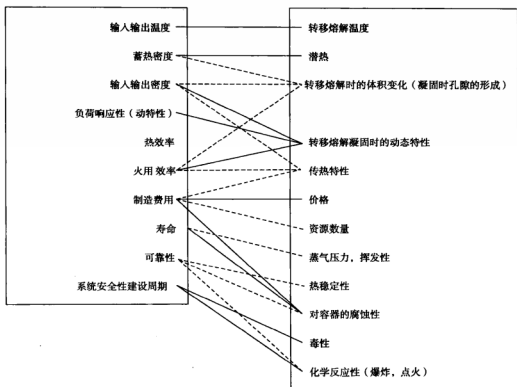


图 7-1 储能装置的性能和相变储能材料特性之间的关系

- (1) 高储能密度 相变材料应具有较高的单位体积,单位质量的潜热和较大的比热容。
- (2) 相变温度 熔点应满足应用要求。
- (3) 相变过程 相变过程应完全可逆并只与温度有关。
- (4) 导热性 大的导热系数,有利于储热和提热。
- (5) 稳定性 反复相变后,储热性能衰减减小。
- (6) 密度 相变材料两相的密度应尽量大,这样能降低容器成本。
- (7) 压力 相变材料工作温度下对应蒸气压力应低。
- (8) 化学性能 应具有稳定的化学性能,无腐蚀、无害无毒、不可燃。
- (9) 体积变化 相变时,体积变化小。
- (10) 过冷度 小过冷度和高晶体生长率。

但是,在实际研制过程中,要找到满足这些理想条件的相变材料非常困难。因此人们往往先考虑有合适的相变温度和较大的相变热,而后再考虑各种影响研究和应用的综合性因素。

7.3 几种相变储能材料

7.3.1 无机水合盐

含有结晶水的晶体称为水合晶体,如水合盐相变储能材料。水合晶体中的结晶水的排列和取向比在水溶液中更紧密,更有规律,与离子之间以化学键结合,是晶体结构的组成部分。因此水合晶体具有固定比例的结晶水和较高的热效应。

水合盐晶体结构中的水分为配位水和结构水两种。配位在阳离子周围的水称为配位水,而填充在结构空隙中的水分子称为结构水。有些晶体结构仅有配位水,没有结构水。图 7-2 中的 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构中,有八面体的水合离子 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})^{6+}$,这六个水分子为配位水,而第七个水分子并不与 Ni^{2+} 直接结合而是填充在结构空隙中,称为结构水。

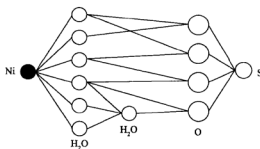


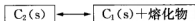
图 7-2 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的价键结构

一般说来,不同浓度的溶液被降温凝固时,可能出现三类主要的结果:

(1) 形成低共熔混合物(eutectic mixture),属于此类的有 $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 和 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 等。

(2) 形成稳定的化合物,形成的化合物只有一个熔点,在此熔点上固液有相同的成分,这个熔点称为同元(成分)熔点或称为调和熔点(congruent melting point)。

(3) 形成不稳定的化合物,这种化合物在其熔点以下就分解为熔化物 and 一种固体,所以在其熔点处,液相的组成和固态化合物的组成是不同的,熔化的分解反应可以表示为



此分解反应所对应的温度称为异(元)成分熔点或称为非调和熔点(incongruent melting point)。

下面分别列举几种比较实用的结晶水合盐来加以讨论。

(1) 十二结晶水硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。

十二结晶水硫酸铝铵属同元熔点结晶水合盐相变材料,原材料是丰富和价廉的。它的二元相图和晶体结构如图 7-3 和图 7-4 所示。

从硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ 与水的二元相图中,我们可以看出,十二水合物中,含有 52.31% 的硫酸铝铵盐,同元熔点为 95°C 。十二水和较低的不确定的水合作用,形成一个含 53.7% 盐的共晶熔点 94.5°C 。晶体尺寸 $a = 12.240 \text{ \AA}$,它分配到 $Pa3$ 空间组,并且有 $Z = 4$ 。

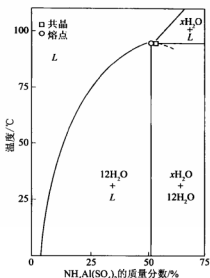
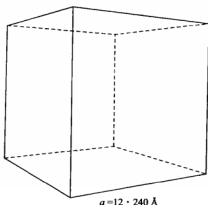


图 7-3 硫酸铝铵与水的二元相图

图 7-4 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

对 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的熔化-凝固循环研究表明,它有较好的循环性能。带有弱酸性,塑料和中碳钢不太适合于作为容器,但铜和带有塑料涂层的碳钢是良好的容器材料。它可作为一般的食品添加剂,但局部接触可引起轻微的慢性炎症。

十二结晶水硫酸铝铵的热物性参数如下。

熔点: 93.95 °C

沸点: 120 °C

相变潜热: 269 kJ/kg

比热容: 固体, 82.3 °C—1.706 kJ/(kg·K); 液体, 95.9 °C—3.05 kJ/(kg·K)

密度(固体): 1 650 kg/m³

盐的含量: 47.69%

水的含量: 52.31%

导热系数(固体): 0.55 W/(m·K)

十二结晶水硫酸铝铵在 94 °C 时具有同元熔点,溶液带有微酸性,而且有过冷度。日本在“阳光计划”有关太阳能供暖制冷和供热水系统中,为了蓄热槽小型化,而且要求 R114 蒸气的参数为 92 °C、114.60 N,因而采用它作为相变材料。过冷的对策是在槽上方装设成核机构。

(2) 十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

十水硫酸钠是蓄冷空调的重复相变材料,也是研究和应用较多的属于异元成分熔点的结晶水合盐相变材料,它的熔点是 32.35 °C。根据文献报道,目前使用的熔点在 4~8 °C 的相变材料,大多由十水硫酸钠化合物溶液并添加其他盐类组成,图 7-5 和图 7-6 是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相图与晶体结构。

图 7-5 中的实线显示出了在 32.38 °C 异元熔点(转熔温度),高于此温度为无水 Na_2SO_4 ,而低于此温度为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。其低共熔点温度(点 B)约为 -1.29 °C;而其转熔点(异成分不相合熔点),对应于组分 33.2% Na_2SO_4 为 32.38 °C。若此系统在此状况下被加热就会发生转熔反应,产生无水 Na_2SO_4 溶液。这种 Na_2SO_4 具有逆向的溶解特性,即在冷却时,在平衡情况下,

无水 Na_2SO_4 再逐渐溶解于溶液中,直至降至转熔温度。在温度低于转熔温度时,无水 Na_2SO_4 被水化合恢复生成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。在实际冷却情况下,不可能完全平衡,如果没有结晶核心,温度降低到低于转熔温度后仍未结晶,如降至 $24.4\text{ }^\circ\text{C}$ (这是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O 系统的转熔温度)或更低才结晶,那就可能生成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。即使此时能很好地结晶,但由于沉淀离析,也会使相变材料失效。同时,在熔化过程中会产生相分离是十水硫酸钠用作相变材料时需要克服的问题。

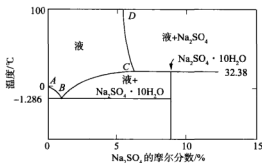


图 7-5 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 系统的部分相图

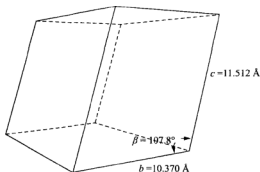


图 7-6 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

从图 7-6 可以看出, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是单斜晶系(monoclinic),晶体是短柱状,集合体呈致密块状或皮壳状, $a=12.847\text{ }\text{\AA}$, $b=10.370\text{ }\text{\AA}$, $c=11.512\text{ }\text{\AA}$, $\beta=107.8^\circ$,硬度为 $1.5\sim 2$,密度为 $1.4\sim 1.5\text{ kg/m}^3$ 。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 内含 5.91% 的 H_2O 和 44.09% 的 Na_2SO_4 。

1979 年,特拉华州大学将 Telkes 发展的溶液加了若干其他盐类,改进后形成 $13\text{ }^\circ\text{C}$ 的蓄冷材料。根据文献报道,目前使用的熔点在 $4\sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的相变材料大多由十水硫酸钠溶液并添加其他盐类组成。为了降低 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的转熔温度,以便较好地用于空调蓄冷目的,人们探索用添加 KCl 、 NaCl 和 NH_4Cl 的办法。而用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (硼砂)、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 来作为成核剂。

十水硫酸钠的热物性参数如下。

熔点: $32.35\text{ }^\circ\text{C}$

潜热: 251.2 kJ/kg

比热容(固体): $1.93\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

导热系数: $0.544\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

密度(固体): 1485 kg/m^3

分子量: 322.1952 g/mol

盐含量: 44.09%

水含量: 55.91%

(3) 三水醋酸钠($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)(sodium acetate trihydrate)

三水醋酸钠属于非调和熔点(incongruent-melting point)的无机水合盐。国内、国外学者对这种 PCM 的过冷、成核、抗凝、长期性能衰减都进行了大量的研究和应用。例如加入 10% 的 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 15% $\text{NaHCOO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形成混合物后,在 $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 的 1000 次热循环中还具有稳定的储热性能。此外,有效的成核剂有无水 NaCH_3COO 和 Na_2HPO_4 作为长期能量储存用的抗凝剂为羧甲基纤维素。澳大利亚进口我国的储能式电热水器采用的基料就是三水醋酸钠。

三水醋酸钠的性能如下。

相变温度: 58 °C

最大工作温度: 80 °C

潜热: 226 kJ/kg

比热容(固体): 2.79 kJ/(kg · K)

密度: 液态 1 280 kg/m³; 固态 1 450 kg/m³

导热系数: 0.4~0.7 W/(m · °C)

盐含量: 60.28%

水含量: 39.72%

与三水醋酸钠相容的容器材料有不锈钢、塑料,有研究报告镀锡低碳钢也与它相容。三水醋酸钠可以作为食品添加剂,在一般条件下对人体的毒性极小。图 7-7 是三水醋酸钠的二元相图,图 7-8 是三水醋酸钠的晶体结构图。

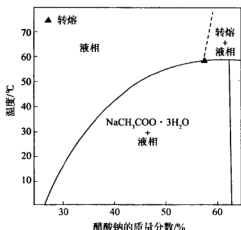


图 7-7 三水醋酸钠的二元相图

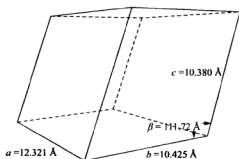


图 7-8 三水醋酸钠的晶体结构图

无机盐分为单成分和多成分无机化合物(盐)。无机盐一般均具有较高的相变温度和较大的相变潜热,但传热性能不好,对容器腐蚀或对人体有害,这在无机盐中显得尤为突出。表 7-2 列出了单成分无机盐的热物理性能数据。综合考虑,NaCl、NaF 和 MgCl₂ 是最优越的相变材料, CaCl₂、KCl、KMgCl₃、Na₂CO₃、FeCl₃、Na₂SiO₃、Na₂SO₄、NaOH、KOH、尿素是优越的相变材料, LiF 储能密度大,但经济上较差;其余材料还有待进一步研究。

表 7-2 若干无机水合盐的热物理性能

物质	熔点/°C	溶解热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m · K)]	密度/(kg/m ³)
H ₂ O	0	333/334	0.612/0.61	998(液, 20 °C) 917(固, 0 °C)
LiClO ₄ · 3H ₂ O	8.1	253		1 720
ZnCl ₂ · 3H ₂ O	10			
K ₂ HPO ₄ · 6H ₂ O	13			

续 表

物质	熔点/℃	溶解热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
NaOH·(7/2)H ₂ O	15/15.4			
Na ₂ CrO ₄ ·10H ₂ O	18			
KF·4H ₂ O	18.5	231		1 447(液,20℃) 1 455(固,18℃)
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.8	125.9		1 728(液,40℃) 1 795(固,5℃)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	28/29.2/ 29.6/29.7/30	171/174.4 /190.8/192	0.540(38.7℃) 1.088(23℃)	1 562(32℃) 1 802(24℃)
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	296		
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4/32	254/251.1	0.544	1 485/1 458
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33	246.5/247		1 442
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34	115.5		1 956(液,35℃) 2 194(固,24℃)
Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O	35/35.2/35.5/36	265/280/281		1 522
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36/36.4	146.9/147	0.464/0.469	1 828(液,36℃) 1 937(固,24℃)
KF·6H ₂ O	41.4			
K(CH ₃ COO)·(3/2)H ₂ O	42			
K ₂ PO ₄ ·7H ₂ O	45			
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	45.5			
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	42.7/47			
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	48			
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48	187/201/209.3		1 600/1 666
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	54			
NaOH·H ₂ O	58			

7.3.2 有机相变材料

1. 石蜡

石蜡是精制石油的副产品,通常从原油的蜡馏分中分离而得,需要经过常压蒸馏、减压蒸馏、溶剂精制、溶剂脱蜡脱油、加氢精制等工艺过程从石油中提炼出来。石蜡主要由直链烷烃混合而成,可用通式 C_nH_{2n+2} 表示。短链烷烃熔点较低,链增长时,熔点开始增长较快,而后逐渐减慢,如 C₂₀H₄₂ 熔点是 65.4℃、C₃₀H₆₂ 熔点是 81.5℃,链再增长熔点将趋于一定值。随着链的增长,

烷烃的溶解热也增大。由于空间的影响,奇数和偶数碳原子的烷烃有所不同,偶数碳原子烷烃的同系物有较高的溶解热,链更长时溶解热趋于相等。在 C_7H_{16} 以上的奇数烷烃和在 $C_{20}H_{42}$ 以上的偶数烷烃在 $7\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内都会产生两次相变,在低温时发生固-固相变,它是围绕长轴旋转形成的,温度略高时发生固-液相变,又由于石蜡是一种固-液相变材料,这些烷烃从固体到液体的相变过程的总潜热接近于固-液相变时的熔解热,它被看做储热中可利用的热能。

表 7-3 中列出了一系列石蜡的热物理性质。石蜡和水合盐相比,石蜡有很理想的熔解热。选择不同碳原子个数的石蜡类物质,可获得不同相变温度,相变潜热大约在 $160\sim 270\text{ kJ/kg}$ 。表 7-4 列出了有机共熔相变材料的热物理性能。

表 7-3 有机相变材料的热物理性质

物质	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	熔解热/(kJ/kg)	导热系数/[$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	密度/(kg/m^3)
石蜡 C14	4.5	165		
石蜡 C15~C16	8	153		
聚丙三醇 E400	8	99.6	0.185/0.187	1 125(液, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 228(固, $3\text{ }^{\circ}\text{C}$)
二甲基亚砷	16.5	85.7		1 009
石蜡 C16~C18	20~22	152		
聚丙三醇 E600	22	127.2	0.187/0.189	1 126(液, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 232(固, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$)
石蜡 C13~C24	22~24	189	0.21	760(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 900(固, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
1-十二醇	26	200		
石蜡 C18	27.5/28	243.5/244	0.148($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.358($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	0.774(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.814(固, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
1-十四醇	38	205		
石蜡 C16~C28	42~44	189	0.21	0.765(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.910(固, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
石蜡 C20~C33	48~50	189	0.21	0.769(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.912(固, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
石蜡 C22~C45	58~60	189	0.21	0.795(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.920(固, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
切片石蜡	64	173.6/266	0.167($63.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.346($33.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)	790(液, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$) 916(固, $24\text{ }^{\circ}\text{C}$)
聚丙三醇 E6000	66	190.0		1 085(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 212(固, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)
石蜡 C21~C50	66~68	189	0.21	830(液, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 930(固, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

续 表

物质	熔点/℃	熔解热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
联二苯	71	119.2		991(液, 73℃) 1166(固, 24℃)
丙酰胺	79	168.2		
萘	80	147.7	0.132(83.8℃) 0.341(49.9℃)	976(液, 84℃) 1145(固, 20℃)
丁四醇	118.0	339.8	0.326(140℃) 0.733(20℃)	1300(液, 140℃) 1480(固, 20℃)
HDPE	100~150	200		
四苯基联苯二胺	145	144		

表 7-4 有机共熔相变材料的热物理性质

物质	熔点/℃	熔解热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
37.5%尿素+63.5%乙酰胺	53			
67.1%萘+32.9%苯甲酸	67	123.4	0.130(100℃) 0.282(38℃)	

2. 脂肪酸

脂肪酸有适合于蓄热应用的熔点,其通式可以用 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ 表示,熔化热与石蜡相当,过冷度小,有可逆的熔化和凝固性能,是很好的相变储热材料。癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸及其他的混合物或共晶物是应用比较多的相变材料。脂肪酸的化学性质取决于它所含的官能团的种类、数量和位置。脂肪酸都含有羧基($-\text{COOH}$),所以羧基的化学性质是脂肪酸化学性质的重要方面。

脂肪酸相变材料在长期的热循环过程中其熔化温度、熔化潜热的变化很小,具有很好的热稳定性。这可以从脂肪酸的结构方面得到解释:脂肪酸分子内部由结构不同的烷基 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-]$ 和羧基($-\text{COOH}$)两部分组成,由于氢键的作用,脂肪酸各分子羧基间成对地结合,生成缔合分子对。在结晶状态下的分子对层中,脂肪酸的羧基和甲基的两末端基分别存在于平行的平面内,这样的结晶在分子间的引力中,甲基间的引力最小,亚甲基间的引力最大。升温过程中,脂肪酸晶体沿着甲基间的面断开,在熔化液中,脂肪酸以分子对的形式缔合在一起,这种缔合是十分牢固的,甚至在很高的温度下也是如此。由于甲基间的作用力是一确定值,并且不受热循环次数的影响,因此脂肪酸相变材料的熔化温度和熔化潜势的变化很小。

1) 棕榈酸(palmitic acid)

棕榈酸,分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$,结构式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$,分子量为 256.42,学名为十六烷酸,熔点为 63~64℃,沸点为 271.5℃,密度为 0.853 g/cm³。棕榈酸熔点适宜、价廉、原料易得、不易挥发,被广泛地用作相变材料。

选择相变潜热大、无毒无腐蚀、不挥发且价格较便宜的棕榈酸作为主储热材料,采用溶胶-凝胶法,制备了以棕榈酸为基质的硅系纳米复合相变材料。这种复合相变材料棕榈酸的储热能力

相对比纯棕榈酸强,储热量大,这说明棕榈酸与二氧化硅复合后提高了其单位储热能力。而且由于二氧化硅的导热系数较大,相应的复合材料的导热系数比纯有机酸的导热系数大,提高了相变储热材料的储放热速度,从而提高了相变储热材料对热能储存的利用效率。

由于饱和一元脂肪醇类物质具有合适的相变温度、高熔化热、过冷度小、无毒、无腐蚀性等优点,而脂肪酸类物质则具有原料易得、成本低廉、相变潜热大及长期稳定好的优势,有研究者选取十四醇和棕榈酸两种相变材料按不同的比例,通过熔融混合的方法组合成复合相变材料。

2) 硬脂酸(stearic acid)

脂肪酸,学名十八烷酸,化学分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$,是一种以甘油酯形式存在于动物脂肪中的饱和脂肪酸。其密度为 0.9408 kg/m^3 (25°C , 熔化后自然凝固),熔点为 $70\sim 71^\circ\text{C}$,沸点为 383°C ,在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 时慢慢挥发。硬脂酸熔点适宜,熔化焓较高,原料易得,对人体无任何毒害作用,且价格便宜,是一种有较好应用前景的相变储能材料。

硬脂酸除了单纯的用作相变材料外,还可以和无机材料结合,形成复合相变材料。有文献显示,采用溶胶-凝胶法将硬脂酸融入二氧化硅溶胶中,可形成以硅酸盐为核、周围吸附着脂肪酸分子的稳定结构。表 7-5 列出了硬脂酸/二氧化硅复合相变储热材料的相变温度和相变潜热。从表 7-5 看出,随着复合相变储热材料中硬脂酸质量分数的不断增大,复合材料的相变潜热也是不断增大的,复合相变储热材料的相变潜热大小与对应的硬脂酸质量分数相当。同时还看到,复合相变储热材料的相变温度也随硬脂酸质量分数的增大而增大,但比纯硬脂酸的相变温度小。表 7-6 列出了脂肪酸相变材料的热物理性质。

表 7-5 硬脂酸/二氧化硅复合相变储热材料的相变温度和相变潜热

热物理性质	硬脂酸质量分数/%				
	10	15	35	45	75
相变温度/ $^\circ\text{C}$	46.93	49.61	52.23	59.9	62.7
相变潜热/(J/g)	25.68	70.68	88.33	151.7	196.8

表 7-6 脂肪酸相变材料的热物理性质

物质	熔点/ $^\circ\text{C}$	熔解热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
棕榈酸丙酯	10	186		
棕榈酸异丙酯	11	95~100		
(癸酸-月桂酸)+十五烷酸(90:10)	13.3	142.2		
硬脂酸异丙酯	14~18	140~142		
辛酸	16/16.3	148.5~149	0.145/0.148	862(液, 80°C) 1033(固, 10°C)
癸酸-月桂酸 65%~35%(摩尔分数)	18	148		
硬脂酸丁酯	19	140		
癸酸-月桂酸 45%~55%(摩尔分数)	21	143		
二甲基沙巴盐	21	120~135		

续表

物质	熔点/℃	熔解热/(kJ/kg)	导热系数/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
乙烯丁酯	27~29	155		
癸酸	31.5/32	152.7/153	0.152/0.153	878(液, 45℃) 1004(固, 24℃)
12-羟基-十八烷酸甲酯	42~43	120~126		
月桂酸	42~44	177.4/178	0.147	862(液, 60℃) 1007(固, 24℃)
肉豆蔻酸	49~51	186.6/187/204.5		861(液, 55℃) 990(固, 24℃)
棕榈酸	61/63/64	185.4/187/203.4	0.159/0.162/0.165	850(液, 65℃) 989(固, 24℃)
硬脂酸	69/70	202.5/203	0.172	848(液, 70℃) 965(固, 24℃)

3) 多元醇

固-固相变材料具有如相变体积变化小、无相分离、无泄漏、腐蚀性小等特点。而多元醇是目前研究和使用的较多的固-固储热材料,如新戊二醇(neopentyl-glycol, NPG)、季戊四醇(pentaerythritol, PER)和三羟甲基氨基甲烷(tri-hydroxy methyl-amino-methane, TAM)。多元醇的相变储能原理与无机盐类似,也是通过晶型之间的转变来吸收或放出能量,即是通过晶体有序-无序转变而可逆放热、吸热的,它们的一元体系固-固相变温度较高,适用于中高温储能领域,为使多元醇能够应用于低温储能领域,可把不同多元醇以不同比例组成二元或三元体系,降低它们的相转变温度,从而得到相变温度范围较宽的储能材料,以适应对相变温度有不同要求的领域,表7-7列出了一些多元醇的热物理性质。

表7-7 多元醇的热物理性质

多元醇	加热时相变温度/℃	相变热/(J/g)
NPG	44.1	116.5
AMP	57.0	114.1
PG	81.8	172.6
TAM	133.8	270.3
PER	185.5	209.5

注: PG 三羟甲基乙烷, AMP 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇。

7.3.3 金属及合金

从20世纪80年代初起,美国特拉华大学著名的金属学教授 Birchenall 和苏联科学院的 Maltainov 等研究了合金的储热性能,认为金属相变材料在相变储能技术中作储能介质有许多优势,同时 Birchenall 等对共晶合金的热物理参数进行了较为深入的研究,提出了三种典型状态平衡图的二元合金的熔化焓和熔化潜热的计算方法。之后,美国俄亥俄州立大学的 Mobley 教授

则进行了过共晶合金储热球的研究。这些工作均为金属作为储能介质提供了新的概念和途径。

对富含 Al、Cu、Mg、Si 和 Zn 的二元和三元合金的示差扫描量热计(DSC)测量结果表明, Si 或 Al 元素含量大的合金有大的相变潜热,因而具有较好的质量或体积热存储密度,在这几种金属相变材料中,相变温度在 780~850 K 范围内储能密度最大, Mg_2Si-Si 共晶合金高储能密度相变温度是 1 219 K。表 7-8 是 12 种较好的合金相变材料的计算值和测量值的比较。

表 7-8 共晶成分、温度及熔化热的测量值与计算值

合金	温度/K			摩尔分数/%			熔化热/(kJ/kg)		
	测量值	计算值	常规值	测量值	计算值	常规值	测量值	计算值	常规值
Si-Mg(Mg_2Si-Si)	1 219	1 183	1 289	47.1	52	53	757	1 071	
Al-Si	852	933	834	12	0	7	519	573	
Al-Mg-Si	833						545	573	448
Al-Cu($Al-Al_2Cu$)	821	654	790	17.5	15	17	351		381
Al-Cu-Si	844						422	410	
Mg-Ca($Mg-Mg_2Ca$)	790						264		
Al-Cu-Mg	779	546	541	Cu17	18	17	360	376	402
Al- Al_3Cu-Al_3MgCu				Mg16.2	12	11			
Mg-Cu-Zn	725						254	410	
Al-Mg($Al-Al_3Mg_2$)	725	555	676	37.5	36	40	310	402	
Al-Mg-Zn	716						310	376	477
Mg-Zn($Mg-Mg_2Zn$)	613	592	655	29	32	33	180	230	464

金属及其合金作为相变材料的优点很多,例如,相变潜热大,导热系数是其他相变储能材料的几十倍和几百倍,相应的储能换热设备的体积小等。以单位体积(或质量)储能密度计的性价比也是相当理想的。表 7-9 列出了常用相变储能材料的热物理性质。

表 7-9 常用相变储能材料的热物理性质

相变储能材料	质量 分数比	导热系数 λ_s/λ_l /[W/(m·K)]	熔点 $T/^\circ\text{C}$	相变 潜热 r /(kJ/kg)	固态 比热容 c_s /[kJ/(kg·K)]	液态 比热容 c_l /[kJ/(kg·K)]	密度 ρ_s /(kg/m ³)	单位体积 储热量 /(MJ/m ³)
1 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	44.09/55.91	0.544/—	32.35	251.2	1.76	3.30	1.485	373
2 $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	60.28/39.72		58	265	1.97	3.22	1.45	384
3 石蜡			61	184.6	2.51	2.21	0.775	143.1
4 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	47.69/52.31	0.55/—	93.95	269	3.05	1.706	1.65	444
5 $NaNO_3/NaOH$	43.4/56.6	0.489/0.18	240	244.3			1.82	445
6 $LiNO_3$			251	389				
7 $NaCl/NaNO_3/Na_2SO_4$	20.5/29.8/49.7		286.5	177.7			1.936	344
8 $NaNO_3/NaCl$	95.4/4.6		297	191			2.26	430
9 $NaNO_3$		0.56/0.61	310	189	10.76(287)		2.261	701
10 $LiOH$			471	876			1.43	1 253

续表

相变储能材料	质量 分数比	导热系数 λ_2/λ_1 /[W/(m·K)]	熔点 T/℃	相变 潜热 r /(kJ/kg)	固态 比热容 c_s /[kJ/(kg·K)]	液态 比热容 c_l /[kJ/(kg·K)]	密度 ρ_v /(kg/m³)	单位体积 储热量 /(MJ/m³)
11	Al/Si/Fe	180/—	577	515	0.939	1.17	2.6	1 339
12	NaOH	—/0.92	612	301			2.13	641
13	LiH	10.54/—	688	3 264	6.02(644)	6.26(704)	0.82	267 635
14	Li ₂ CO ₃		720	608			2.11	1 279
15	NaCl	1.6/—	804	486	8.4(267.5)		2.16	1 050
16	Na ₂ CO ₃		852	290	14.41(800)	15.82(900)	2.53	734
17	Na ₂ SO ₄		880	202	9.18(313)		2.69	543
18	NaF	151.7/—	995	789	11.2(300)		2.8	2 209

注：固态比热容和液态比热容栏中（ ）内数值为对应温度（℃）。

7.4 相变储能材料的工程应用

7.4.1 相变储能材料在建筑节能中的应用

墙体相变储能材料的实质是在特定温度下，墙体材料中的相变材料发生状态转变过程，同时伴随着吸热或放热现象，起到调节室内温度的作用。随着人们对建筑物的热舒适性的需求日益高涨，能量的消耗也逐步增加。将相变材料掺入建筑结构中，可以弥补大多数现代建筑中低能量储存的缺点，起到良好的蓄热性能。国内关于相变材料应用于墙体的理论和应用还比较薄弱，仅仅在微胶囊技术有所改进，但是微胶囊法制作工艺复杂限制了其进一步的发展，要真正达到建筑节能尚且太早。国外在相变材料和建筑材料的兼容性和稳定性方面做了很多探索性研究，选择合适的无机相变材料、有机相变材料或无机有机复合相变材料体系应用于建筑围护结构，对建筑物热性能有较大的影响，可以明显降低室内温度波动，提高舒适度，达到节约能源的目的。目前把握相变材料在墙体储热中的研究现状，开展相变储能理论及其在建筑节能中的应用研究不仅具有学术价值，而且对节约能源有重大现实意义。

如图 7-9 所示，由于太阳能辐射强度高、外部环境的冷却或者内部热量的变化，使得室内温度会有大的温度波动，尤其在日平均温差在 1~3℃ 以上的地区，在建筑墙体中利用相变材料蓄热可以减小温度波动。墙体相变储能材料的热量传输的储能机理有两个过程：(1)外界环境温度高时混凝土墙体开始吸收太阳辐射热量，掺入的相变材料达到相变点开始熔化，吸收并储存热量；(2)随着外界温度降低时墙体中的相变材料冷却，储存的潜热量散发到环境中保持室内舒适度。

图 7-10 显示了相变材料掺入墙体后温度随时间变化，从室外通过墙体相变材料传向室内

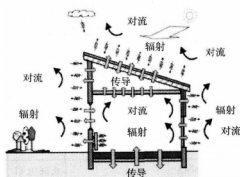


图 7-9 建筑物内热量传输示意图

的热流滞后小于无相变材料的围护结构,室内热流的波动减小,从而可以减小建筑物的负荷,具有可观的社会效益和经济效益。

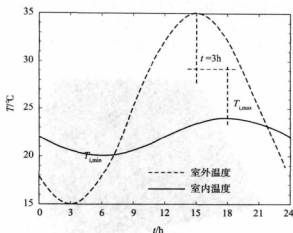


图 7-10 相变材料对室内温度波动的影响

1. 无机相变材料在建筑墙体中的应用

1940 年,美国人 Telkes 就研究出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 储存太阳能,在夜间和阴雨天使用它为室内保温,20 世纪 70 年代初,他建造了第一个相变材料用于建筑墙体的实验室。由于夏季电力需求的不平衡,冷却系统的需求在许多国家是一个亟待解决的问题。早前日本的 K. Nagano 等报道了 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为冷却系统的特性, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 可以用来调节 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熔化温度和熔化热,使其性能稳定,他们还将这种 $\text{HNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变材料用于墙体中的安全性和价格进行了评述。

从热力学的角度来说,过冷是液相变为固相的推动力,而过冷现象对于相变储热非常不利,针对水合盐存在过冷和相分离现象,M. Hadjieva 等利用具有良好的导热性能并且有较高相变焓(大约 210 kJ/kg,是石蜡的 1.5 倍)的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,将混凝土浸渍到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相变材料中,制得 25.5 mm×41.5 mm 的圆柱形蓄热砖,储热量为 100 kJ/kg,并且基本无过冷现象。近年来适用于建筑墙体的无机相变材料研究日趋完善,表 7-10 为一些材料在 22~28 °C 的热物理性质。

表 7-10 适用于墙体中的无机相变材料的热物理性质(22~28 °C)

材料	熔融温度/°C	熔化热/(kJ/kg)	密度/(kg/m ³)
$\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21	105	1 930
55~65% $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 35~45% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	24.2	230	
45% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 55% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	130	
66.6% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 33.3% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	127	
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.5	125.9	1 738(液, 20 °C)
4.3% NaCl + 0.4% KCl + 48% CaCl_2 + 47.3% H_2O	27	188	

2. 有机相变材料在建筑墙体中的应用

Sharma A 等研究了石蜡、硬脂酸和乙酰胺的相变过程中储能/释能循环次数对相变参数的影响,三种材料的相变潜热都会随着循环次数的增加而下降。石蜡的低热导性和相变过程中较大的体积变化限制了它的应用。目前 Colas Hasse 等将石蜡填入马蜂窝式墙板中,如图 7-11 所示,不但防止了相变材料的泄漏,还提高了相变材料的热导性,实现了墙体储能的效果。

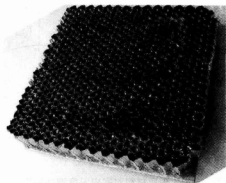


图 7-11 将相变材料石蜡加入马蜂窝式的墙板墙体中图示

Hui Li 等制备了热稳定性良好的十九烷和水泥的混合物,十九烷分散在多孔水泥中,防止了十九烷熔融后的泄漏,提高了水泥的导热性能。Ahmet Sari 等以正十七烷为芯材,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳材制备出一种平均粒径为 $0.26\ \mu\text{m}$ 的相变微胶囊填入混凝土中,提高了轻型建筑的舒适度。为了提高室内温度的舒适度,对 $22\sim 28\ ^\circ\text{C}$ 的有机相变材料作了探索性研究,如表 7-11 所示。

表 7-11 适用于墙体中的有机相变材料($22\sim 28\ ^\circ\text{C}$)

材料	熔融温度/ $^\circ\text{C}$	熔化热/(kJ/kg)	热导性/[W/(m·K)]	密度/(kg/m ³)
正十七烷	19	240	0.21	760(液)
61.5%癸酸+38.5%月桂酸	19.1	132		
硬脂酸丁酯	19	140	0.21	760(液)
石蜡 C16~C18	20~22	152		
聚乙二醇 E600	22	127	0.189 7(液, 38.6 $^\circ\text{C}$)	1 126(液, 25 $^\circ\text{C}$)
石蜡 C13~C14	22~24	189	0.21	0.760(液) 0.900(固)
$34\%\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2 + 66\%\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	24	147.7		
60%石蜡+40%硬脂酸丁酯	25.09	112.59		
50%月桂酸+50%癸酸	25.24	109.7		
乳酸	26	184		

3. 有机无机复合相变材料在建筑墙体中的应用

由于具有较低过冷性、高储存能力和在建筑材料中比较好的融合性能,有机潜热储能材料成

为建筑材料中微胶囊化发展最快的一类材料。有机相变材料和有机聚合物核壳材料具有易燃性,所以它们都不能广泛应用于储热系统。但有机/无机复合相变储热材料具有温度恒定、相变潜热大、性能稳定的特点。P. Zhang 等通过溶胶-凝胶法制备石蜡和二氧化硅的复合相变储能材料的微胶囊,减缓了热降解过程中产生的挥发性产物的泄漏,提高了微胶囊石蜡复合材料的热稳定性和可燃性。因此,微胶囊石蜡和二氧化硅的复合材料可以用于太阳能采暖和建筑墙体节能系统的储热材料。目前 Nihal Sariera 等成功将正十六烷在表面活性剂十二烷基苯磺酸(SDS)的处理下插入在层状硅酸盐蒙脱土中,如图 7-12 所示,使得蒙脱土吸收了正十六烷的高储热能力,提高了稳定性和导电能力。他们还将月桂酸和硬脂酸混合物插入钠基蒙脱土层间,形成复合储能材料有效地在墙体中储热。嵌入在蒙脱土夹层的有机相变材料分子的运动受到阻滞,不易被解嵌出来,使其整体热性能和稳定性得到提高。二元体系的脂肪酸会得到比纯相对较低的相变温度,选择适用于空调建筑中的最佳组合不仅可以满足室内舒适度,而且能够提高太阳辐射利用率。

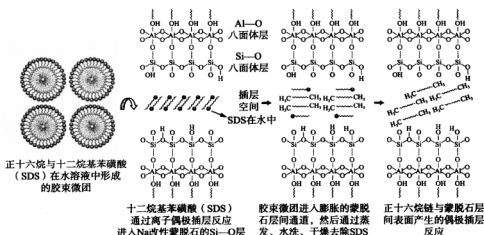


图 7-12 正十六烷插入钠基蒙脱土过程示意图

4. 相变材料应用于墙体中的技术方法

目前在建筑墙体材料中应用最多的主要有混凝土、石膏板、水泥等,这些建筑材料内含大量微孔,可以作为复合相变储热材料的载体材料。将相变材料和墙体材料融合是一个关键技术, Khudhair 和 Farid 论述了将 PCM 掺入建筑材料或建筑构件中的常用方法。

1) 直接浸渍法

直接浸渍法是直接将相变材料浸泡在墙体材料中,这种方法的优点是便于控制加入量,制作工艺简单,但由于相变物质泄漏对混凝土基体有腐蚀作用。丁四醇四硬脂酸酯与水泥、石膏的复合相变材料就可以用直接浸渍法。Cabeza 等报道了 PCM 和它要掺入的基体材料之间的相互作用。这种相互作用的作用可能腐蚀墙体材料的机械特性。目前, Ana M. Borreguero 等基于一维傅里叶热传导方程的数学模型开发,研究了墙板中浸渍不同相变材料的热行为,研究结果表明,PCM 的含量越高,墙板就越具有较高的储能容量和较低的墙壁温度变化。这些材料可以用来提高舒适度,节约建筑物的能源,甚至减少墙板质量。对相变材料和基体材料的相容性问题仍需要进一步研究。

2) 微胶囊技术

利用微胶囊技术将特定相变温度范围的相变材料,通过物理或者化学方法用高聚物封装形成直径为 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的颗粒,作为热的传递介质,应用于建筑材料,如图 7-13 所示。相变过程中,封装膜内的相变材料发生固-液相变,外层的高分子膜始终保持固态,因此用高分子膜封装的相变材料在宏观上始终为固态。作为壁材的胶囊壳体不能和墙体材料发生化学反应,胶囊化的相变材料避免了作为芯材的相变材料的外泄。但这种技术将大大增加材料的成本,制约了相变混凝土的推广应用。

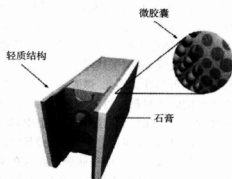


图 7-13 微胶囊相变材料封装在轻质建筑中图解

Sari 等研究了用 PMMA 包裹相变材料二十八烷的微胶囊化过程及其储能应用,通过热重分析发现具有高效的抗高温降解力、稳定性好及良好的储热能力。Castellón 等将制备好的微胶囊相变材料夹层在商业建筑石膏墙板中间,在温差大的地区可以广泛适用,达到降低建筑物内部温度、减少建筑物空调制冷系统容量的目的。将相变材料封装到建筑结构材料中取决于气候、结构设计和取向,所以这些影响因素还有待进一步研究。

3) 定形相变材料的制备

定形相变材料的制备是面向室外、室内环境的材料均为混凝土,中间层夹层不同厚度的定形相变储能材料。定形相变材料越厚,墙体内表面温度随外界温度变化幅度越小,能够有效降低室内空调设备的能耗;定形相变材料厚度一定时,不同的定形相变材料结构和布局对墙体内表面温度波动情况影响较小,能耗差别不大。Sari 等将固-液相变材料石蜡与支撑材料如高密度聚乙烯组合密封后形成定形相变材料应用于墙体中如图 7-14 所示,没有发现石蜡泄漏的现象,通过调节石蜡的混合比,从而调节相变温度,以满足不同地区建筑物的储能要求。清华大学的肖伟等模拟研究了定形相变墙板的最佳相变温度和相变板厚度,但是定形相变材料的热导率不高,Zhang 等在定形相变材料中加入膨胀石墨来提高它的热导性。S. B. Sentürk 等在聚合物领域制备了聚乙二醇/纤维素定形 PCM,混合物具有合适的相变温度、潜热,良好的热稳定性和化学稳定性。

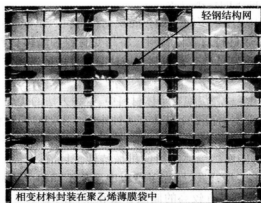


图 7-14 石蜡封装在高密度聚乙烯中

7.4.2 相变储能材料在太阳能中的应用

1. 相变储能材料在太阳能热发电系统中的应用

聚光式太阳能热发电系统(CSP)是利用集热器将太阳辐射能转换成高温热能,再通过热力循环过程进行发电的。作为一种开发潜力巨大的新能源和可再生能源的开发技术,美国等国家都投入了大量的资金和人力进行研究,先后建立了数座 CSP 示范工程,目前该项技术已经处于商业化应用前期、工业化应用初期。CSP 只利用太阳直射能量,不接受天空漫辐射。由于太阳能的供给是不连续的,一部分 CSP 系统采用储能技术来保障有效使用和提供时间延迟,另一部分 CSP 系统采用燃气等作补充能源。这种混合动力技术可提供高价值、可调度的电力 CSP 系统,根据其集热方式的不同,大致分为槽式、塔式、碟式 3 种。槽式系统是利用抛物柱面槽式反射镜将阳光聚焦到管状的接收器上,并将管内传热工质加热,直接或间接产生蒸气,推动常规汽轮机发电。塔式系统是利用独立跟踪太阳的定日镜,将阳光聚焦到一个固定在塔顶部的接收器上,以产生很高的温度。碟式系统是由许多镜子组成的抛物面反射镜,接收器在抛物面的焦点上,接收器内的传热工质被加热到高温,从而驱动发动机进行发电。

槽式系统是目前均化成本(LEC)最低的 CSP 系统,其技术已经成熟,正处于商业拓展阶段。虽然相变储能材料(PCM)具有相变潜热大、相变温区较窄等特点,但选择合适的相变材料及换热器设计比较困难。因此,聚光式太阳能热发电系统(CSP)中的相变储能技术还处于试验研究或测试阶段,其使用有两种情形:(1)在采用合成油作为换热流体(HTF)的槽式系统中,合成油 HTF 的温度变化范围为 $250\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,水/蒸气 HTF 的温度变化范围为 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,这就要求 PCM 在换热过程中,温度变化也比较大,而相变材料(PCM)相变温区较窄,因此,此时单一 PCM 无法满足要求。于是,1989 年,美国 LUZ 公司就提出了级联相变储能的设计方案;1993 年 DLR 与 ZSW(德国太阳能及氢能研究中心)共同提出了 PCM/显热储能材料/PCM 混合储能方法。1996 年 Michels 等用 3 个竖立的壳管换热器串联,壳内分别放置了 KNO_3 、 KNO_3/KCl 、 NaNO_3 三种 PCM,试验证实了级联相变储能的可行性预测。(2)在直接蒸汽发电(DSG)槽式系统中,则采用了单一 PCM 的蓄热方式。因为该系统只有水/蒸气作为 HTF,在 HTF 与 PCM 的换热过程中,其蒸气 HTF 压力基本保持恒定,温度也保持稳定,因此要求 PCM 相变时温度变化范围也小。德国等 13 个国家从 2004 年开始共同实施的 DISTOR 项目圈,就是为 DSG 槽式系统设计完善的相变储能系统,主要任务是研究 $230\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加膨胀石墨的复合相变材料(EG-PCM),应用微胶囊技术以及设计逆流相变储能换热器,以达到降低成本的目的。

2. 相变储能材料在太阳能热水器系统中的应用

相变储能式太阳能热水器使用了一种新型真空集热管,它的主要作用是接收太阳辐射并加热载热工质。载热工质的种类很多,其中最常见的是水,但这种新型真空集热管摒除了传统的设计,其内部设有专用储热单元,使真空管具有吸热、储热的双重功能。它不依赖于传统太阳能热水系统的储热水箱,也不需要与外部设备进行自然对流换热或机械循环换热,可独立进行太阳能的采集与储存。这一特点能够大大简化新一代太阳能热水系统的结构,降低设备成本,提高系统的可靠性。

新型相变储能式太阳能热水器的原理:新型太阳能热水器的真空管(以 $\phi 150\text{ mm}\times 2\,000\text{ mm}$ 真空管为例)内部装有专用储热体,其部件组成为带涂层的金属筒,筒内装有一种相变材料(以石蜡 $n\text{-hexacosane}$ 为例),内附盘管式换热器。太阳辐射的热量经过管壳、真空层之后被太阳能吸收涂层所吸收,吸收的热量使储热体内的石蜡被加热,而石蜡是一种相变材料,其相变点为

56℃,即温度达到56℃后,石蜡开始其固-液相变过程,即开始融化,储存热量,并使其自身温度保持在56℃,当外界用水经换热器流过储热体时,水即被加热,而且它能连续吸收、储存太阳能,并将温度保持在56℃(这是由相变特性所决定的)。由于这些热量只在该专用储热体中逐渐蓄积,所以不会烧坏其他部件。

相变储能式太阳能热水器利用相变材料吸收太阳能,其主要优点可概括为:(1)无需储水箱,成本低廉,结构紧凑,外形美观,安装方便;(2)不用提前储水,随时用随时上水,水温稳定,操作简便;(3)储热体由金属材料制作,有很强的承压能力和抗热冲击能力;(4)性能优良,安全可靠,非常适用于北方寒冷地区。

3. 相变储能材料在太阳能热泵系统中的应用

相变储热技术在太阳能热泵中的应用,既可大大减小储热设备体积,又可以弥补太阳能受气候和地理位置影响的缺陷,使系统结构更紧凑,布置灵活,运行费用降低。在太阳能热泵系统中使用相变储热技术,储热设备的热效率高直接会影响到太阳能热泵系统的供热性能。

根据储热器在太阳能热泵供热系统中的位置,可以将其分为低温储热器和高温储热器。与集热器直接相连的为低温储热器。因储热温度较低、热损失较小,故对于隔热措施的要求不高,结构也比较简单。与房间供热设备直接相连的为高温储热器,为了使所储存的热量在整个储热时间内能保持所需的热级,就必须采用良好的隔热措施,造价也相应提高。

在太阳能热泵中,由于成本问题,很少使用高温储热器,一般通过变频技术和电子膨胀阀控制压缩机的制冷剂的循环量和进入室内换热器制冷剂的流量来调节热泵对房间的供热量。在热泵供热不能满足房间负荷要求时,使用电加热补充。所以这里重点介绍只有低温储热器的太阳能热泵储热工作流程,如图7-15所示。为了保证供暖系统运行的稳定性和连续性,综合考虑各种气候条件、太阳辐射情况、电网电价等情况,主要有以下三种工作模式。

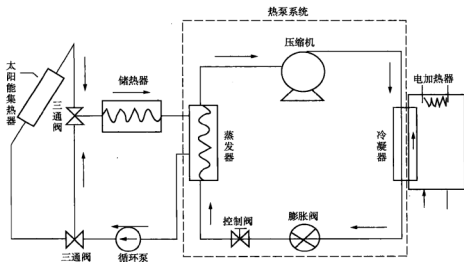


图 7-15 相变储热系统的太阳能热泵供暖流程

(1) 冬季晴朗白天。载热介质在集热器中获取太阳辐射能后,流入储热器,通过箱内的换热盘管将部分热量传递给储热介质;然后进入蒸发器与制冷剂换热,并通过热泵循环系统进行供热,降温后的集热介质在管道泵的作用下又流回太阳能集热器,由此完成一次循环。

(2) 夜间(或阴雨天)。从蒸发器流出的载热介质不流经太阳能集热器,而是通过三通阀直接流入储热器,从储热介质中吸取热量后流回蒸发器,再通过热泵循环进行供热。

(3) 当无太阳能可利用,且储热器中的储热量不充足,不能使热泵满足供热需要时,使系统按储热器及电加热模式供热,即从冷凝器出来的热水经电加热至供热温度后供给热用户。

思考题

- [1] 叙述相变材料的储能机理与分类。
- [2] $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变材料的特点是什么?
- [3] 试述相变材料在建筑工程中的应用。
- [4] 试述相变材料在新能源工程中的应用。

参考文献

- [1] 张仁元. 相变材料与相变储能技术. 北京: 科学出版社, 2009.
- [2] Cabeza L F, Castell A, Barreneche C, et al. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(2): 1675 - 1695.
- [3] Dark Wa K, O Callaghan P W. Simulation of phase change dry walls in a passive solar building. *Applied Thermal Engineering*, 2006, 26(8/9): 853 - 858.
- [4] Kuznik F, David D, Johannes K, et al. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(10): 379 - 391.
- [5] David D, Kuznik F, Roux J - J. Numerical study of the influence of the convective heat transfer on the dynamical behaviour of a phase change material wall. *Applied Thermal Engineering*, 2011: 1 - 8.
- [6] Nagano K, Mochida T, Takeda S, et al. Thermal characteristics of manganese(II) nitrate hexahydrate as a phase change material for cooling systems. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23(2): 229 - 241.
- [7] Hadjjeva M, Stojkov R, Filipova Tz. Composite salt - hydrate concrete system for building energy storage. *Renewable Energy*, 2000, 19(1 - 2): 111 - 115.
- [8] Sharma A, Sharma S D, Buddhi D. Accelerated thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(14): 1923 - 1930.
- [9] Colas Hassea, Manuel Grenet, et al. Realization, test and modelling of honeycomb wall-boards containing a Phase. *Energy and Buildings*, 2011, 43(1): 232 - 238.
- [10] Li H, Liu X, Fang G. Preparation and characteristics of *n* - nonadecane/cement composites as thermal energy storage materials in buildings. *Energy and Buildings*, 2010, 42(10): 1661 - 1665.
- [11] Ahmet Sari, Cemil Alkan, Ali Karaiepli. Preparation characterization and thermal properties of PMMA/*n* - heptadecane microcapsules as novel solid - liquid microPCM for

- thermal energy storage. *Applied Energy*, 2010, 87: 1529 – 1534.
- [12] Zhang P, Hua Y, Song L, et al. Synergistic effect of iron and intumescent flame retardant on shape-stabilized phase change material. *Thermochemical Acta*, 2009, 487(1 – 2): 74 – 79.
- [13] Nihal Sarier, Emel Onder, et al. Preparation of phase change material – montmorillonite composites suitable for thermal energy storage. *Thermochemical Acta*, 2011, 524(1 – 2): 39 – 46.
- [14] Nihal Sariera, Emel Onderb, Sabri Ersoyb. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. *Colloids and Surfaces A: Physico-chem Eng Aspects*, 2010, 371(1 – 3): 40 – 49.
- [15] Khudhair A M, Farid M M. A review on energy conservation in building application with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(2): 263 – 275.
- [16] Fang X, Zhang Z, Chen Z. Study on preparation of montmorillonite – based composite phase change materials and their applications in thermal storage building materials. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(4): 718 – 723.
- [17] Cabeza L F, Castellon C, Nogus M, et al. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. *Energy and Buildings*, 2007, 39(2): 113 – 119.
- [18] Borreguero Ana M. Manuel Carmona, Juan F R. Thermal testing and numerical simulation of gypsum wallboards incorporated with different PCMs content. *Applied Energy*, 2011, 88(3): 930 – 937.
- [19] Sharma A, Tyagi V V, Chen CR, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13: 318 – 345.
- [20] Sari A, Alkan C, Ali K, et al. Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy*, 2009, 83: 1757 – 1763.
- [21] Castellon C, Medrano M, Roca J, et al. Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels. *Renewable Energy*, 2010, 35(10): 2370 – 2374.
- [22] Sari A. Form – stable paraffin/high density polyethylene composites as a solid-liquid phase change Material for thermal energy storage: preparation and thermal properties. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 2033 – 2042.
- [23] Tyagi V V, Kaushika S C. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(2): 1373 – 1391.
- [24] 肖伟, 王馨, 张寅平. 定形相变墙板改善轻质墙体夏季隔热性能研究. *工程热物理学报*, 2009, 30(9): 1561 – 1563.
- [25] Zhang Y, Ding J, Wang X, et al. Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90: 1692 – 1702.
- [26] Sentürk S B, Derya Kahiraman, et al. Biodegradable PEG/cellulose, PEG/agarose and

PEG/chitosan blends as shape stabilized phase change materials for latent heat energy storage. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 141 - 144.

- [27] 孙志林, 屈宗长. 相变储热技术在太阳能热泵中的应用. 制冷与空调, 2006, 6(6): 44 - 48.
- [28] 杨灵艳, 姚杨, 姜益强, 等, 太阳能热泵蓄能技术研究进展. 流体机械, 2008, 36(12): 65 - 69.